



**Susana de Jesus
Fernandes Pinto**

**Valorização de resíduos da indústria da celulose na
produção de agregados leves**





**Susana de Jesus
Fernandes Pinto**

**Valorização de resíduos da indústria da celulose na
produção de agregados leves**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Gestão Ambiental, Materiais e Valorização de Resíduos, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Victor Miguel Carneiro de Sousa Ferreira, Professor Auxiliar do Secção Autónoma de Engenharia Civil da Universidade de Aveiro e do Professor Doutor João António Labrincha Batista, Professor Associado com Agregação do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro.

À minha família e amigos...

o júri

presidente

Prof. Dra. Maria Isabel Aparício Paulo Fernandes Capela
professora associada da Universidade de Aveiro

vogais

Prof. Dr. João António Labrincha Batista (orientador)
professor associado com agregação da Universidade de Aveiro

Prof. Dra. Maria Cândida Lobo Guerra Vilarinho
professora auxiliar da Escola de Engenharia da Universidade do Minho

agradecimentos

Ao iniciarmos uma tese não sabemos ao certo os caminhos que vamos percorrer e nem mesmo se vamos conseguir percorrê-los até ao fim. Mas, de uma forma ou outra, vamos transpondo as barreiras com que nos deparamos ao longo do percurso. No entanto, estas barreiras só são ultrapassadas porque existem pessoas dispostas a dar o seu apoio, que nos iluminam, transmitem a sua experiência e repartem o seu tempo. Por este motivo, expresso a minha gratidão a todos os que, directa ou indirectamente me apoiaram e incentivaram neste trabalho e, em particular:

- Ao meu Orientador, Prof. Dr. Victor Ferreira e Co-Orientador João Labrincha pela disponibilidade, incentivo e interesse com que acompanharam todo o trabalho desde o início;
- Aos meus colegas Paula Soares, Miguel Monteiro, Cláudia Albuquerque, Vaneide Gomes e Fabiano Raupp pela boa disposição, sugestões e amizade;
- Ao Marcos, meu namorado, cujo apoio incondicional foi um grande suporte e motivação para chegar ao fim;
- Ao César, pela sua amizade e profissionalismo das fotografias;
- Ao Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro, pelos meios postos à minha disposição e, em particular aos técnicos Jorge Corker, Célia Moreira e Eng^a Conceição Costa pela disponibilidade sempre presente;
- À Eng^a Cristina Freire da LECA e ao Eng^o Luís Machado do RAIZ, Instituto de Investigação da Floresta e Papel, pela simpatia, disponibilidade e pela utilização de equipamentos para análises laboratoriais;
- À LECA e à SOPORCEL, Sociedade Portuguesa de Celulose, por terem fornecido as matérias primas base para este trabalho.

palavras-chave

Reciclagem; resíduos; agregados leves; materiais de construção.

resumo

Este trabalho tem como objectivo estudar a aplicação industrial de um conjunto de resíduos da indústria da celulose (lamas primárias e biológicas, dregs e grits) no processo de produção de agregados leves de argila expandida.

A metodologia experimental envolveu quatro etapas: recolha e caracterização das matérias primas; incorporação dos resíduos no fabrico de agregados leves; ensaios industriais e caracterização final dos produtos obtidos.

As formulações desenvolvidas envolveram quantidades variáveis de lamas primárias (5-30%), lamas biológicas (5-40%) e misturas destas lamas com 5% de dregs. Os grits foram usados apenas como cobertura dos grânulos a testar.

Nos ensaios laboratoriais obtiveram-se agregados com forma arredondada, estrutura interna bastante porosa e uma boa distribuição granulométrica. Os teores de lamas que se mostraram mais adequados para incorporar na matriz argilosa foram entre 10 e 20% para as lamas primárias e, no caso das lamas biológicas, até 30% de incorporação. Os ensaios de lixiviação não apresentaram resultados significativos, mostrando que este processo é eficaz na inertização dos resíduos.

Nos ensaios industriais foi testada a incorporação de lamas biológicas com sucesso, até uma incorporação de 10%. Não foram observadas alterações particulares nas características do processo ou do produto obtido. O maior conteúdo em água dos resíduos utilizados requer, contudo, um controlo inicial mais apertado na operação de queima. A monitorização dos efluentes gasosos da chaminé do forno rotativo mostrou que não há alterações significativas nas características dos gases de exaustão, após a incorporação das lamas biológicas. Alguns dos parâmetros mostram até uma tendência para diminuir.

Este trabalho permitiu assim a implementação efectiva da produção de agregados leves de argila expandida com incorporação de resíduos da indústria da celulose e pode assim tornar-se uma solução interessante quer do ponto de vista ambiental, pela não utilização de aterros e redução do uso de recursos naturais, quer do ponto de vista económico pela redução dos custos globais com matérias primas e custos de transporte e de deposição em aterro. Uma vantagem adicional deste tipo de incorporação é que este é um método que assegura a inertização de elementos potencialmente tóxicos uma vez que existe a sua reacção com a matriz argilosa a alta temperatura.

keywords

Recycling; wastes; lightweight aggregates; construction materials.

abstract

This work has the purpose of testing several wastes generated from paper-pulp production (primary and biological sludges, dregs and grits) in order to check the possibility of their incorporation into the production of lightweight expanded clay aggregates.

The experimental methodology involved the characterization of these wastes; incorporation of the wastes in the production of lightweight aggregates, industrial tests and final characterization of the obtained products.

The developed formulations involved variable quantities of primary sludge (5-30%), biological sludge (5-40%) and mixtures of these sludges with 5% of dregs. The grits were used only to cover the tested aggregates.

In the lab tests aggregates were obtained with spherical form, porous internal structure and a good grain size distribution. The best amounts of sludge to incorporate in the clay matrix were 10 and 20% of primary sludge and up to 30% of incorporation in the case of biological sludge. Leaching tests weren't significant, showing that this process results in a inertization of the wastes.

In the industrial tests, the incorporation of biological sludge was successful as a raw material up to a percentage of 10%. The characteristics of the process and the product were kept unchanged. However, the high water content of the wastes requires a strict initial control of the burn operation. Monitoring of the exhaust gases realized at the rotary kiln chimney in the industrial plant show that no dramatic changes occurred due to the presence of biological sludge. Some parameters even show a decreasing tendency.

This work allowed the effective implementation of the production of lightweight expanded clay aggregates with the incorporation of cellulose wastes and can therefore become a interesting environmental solution, for the non-utilization of landfills and reduction of use of natural resources and moreover offer economical benefit, due to the reduction of global costs with raw materials, transportation costs and landfill. An additional advantage of this incorporation is that this method ensures the inertization of potentially toxic elements since they react with the clay matrix at high temperatures.

Índice

Índice de Tabelas.....	III
Índice de Figuras	IV
1. Introdução	3
1.1 Enquadramento	3
1.2 Indústria Papeleira	7
1.2.1 Processo de produção de pasta de papel	8
1.2.2 Produção e características dos resíduos em estudo	11
1.2.2.1 Dregs e Grits	11
1.2.2.2 Lamas primárias e secundárias	14
1.3 Indústria dos agregados leves	19
1.3.1 Argila expandida	24
1.3.2 Fenómeno da expansão	25
1.3.2.1 Influência da composição química, mineralógica e granulométrica	28
1.3.3 Processo de produção de agregados leves	31
1.4. Legislação aplicável aos resíduos em estudo	33
2. Procedimento Experimental	45
2.1 Metodologia	45
2.2 Recolha e Caracterização das matérias-primas	46
2.2.1 Composição química	46
2.2.2 Composição mineralógica	47
2.2.3 Análise térmica	47
2.2.4 Distribuição granulométrica	47
2.3 Incorporação dos resíduos em formulações de agregados leves	48
2.3.1 Processamento e formulações ensaiadas	48
2.3.2 Características funcionais dos agregados obtidos	51
2.3.2.1 Humidade das formulações	51
2.3.2.2 Composição química e mineralógica	51
2.3.2.3 Análise térmica	52
2.3.2.4 Morfologia	52
2.3.2.5 Densidade aparente.....	52
2.3.2.6 Absorção de água.....	52
2.3.2.7 Resistência mecânica à compressão	53
2.3.2.8 Distribuição granulométrica	55
2.3.2.9 Ensaio de lixiviação.....	55
2.3.3 Efeito da secagem prévia das lamas	56
2.3.4 Cobertura exterior com dregs e grits	57
2.4 Ensaio industriais	57
2.4.1 Processamento e formulações ensaiadas	58
2.4.2 Características dos agregados obtidos	58
2.4.3 Caracterização dos efluentes gasosos	58
3. Resultados e Discussão	63
3.1 Caracterização das matérias-primas	63
3.1.1 Resíduos da indústria de pasta e papel	63
3.1.1.1 Composição química	63
3.1.1.2 Composição mineralógica.....	65
3.1.1.3 Análise térmica	67

3.1.1.4 Distribuição granulométrica	69
3.1.2 Argila.....	71
3.1.2.1 Composição química	71
3.1.2.2 Composição mineralógica.....	72
3.1.2.3 Análise térmica	73
3.1.2.4 Distribuição granulométrica	75
3.2 Produção e caracterização dos agregados leves.....	76
3.2.1 Preparação dos corpos de prova.....	77
3.2.2 Humidade das formulações	78
3.2.3 Composição química e mineralógica	79
3.2.3.1 Composição química	79
3.2.3.2 Composição mineralógica.....	80
3.2.4 Análise térmica	83
3.2.5 Morfologia	86
3.2.5.1 Estrutura externa	86
3.2.5.2 Estrutura interna	87
3.2.6 Densidade aparente	89
3.2.7 Absorção de água.....	91
3.2.8 Carga de ruptura à compressão	91
3.2.9 Distribuição granulométrica	92
3.2.10 Ensaio de lixiviação	93
3.2.11 Efeito da secagem prévia das lamas.....	94
3.2.11.1 Humidade e densidade das formulações.....	94
3.2.11.2 Distribuição granulométrica	96
3.2.12 Cobertura exterior com dregs e grits	96
3.3 Ensaio industrial	97
3.3.1 Características dos agregados leves obtidos	98
3.3.2 Caracterização dos efluentes gasosos.....	100
4. Conclusões	105
5. Bibliografia	111

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 – Quantidade e destino final dos resíduos das indústrias celulósicas.....	18
Tabela 1.2 – Características típicas dos agregados leves de argila expandida.....	20
Tabela 1.3 – Valores limite de concentração de metais pesados nos solos (mg/kg de matéria seca)	36
Tabela 1.4 – Valores limite de concentração de metais pesados nas lamas destinadas à agricultura (mg/kg de matéria seca)	36
Tabela 1.5 – Valores limite para as quantidades anuais de metais pesados que podem ser introduzidos nos solos cultivados com base numa média de 10 anos (kg/ha/ano)	37
Tabela 1.6 – Critérios de admissão – análise sobre o resíduo.....	39
Tabela 1.7 – Critérios de aceitação – análise sobre o eluato ⁽¹⁾	40
Tabela 2.1 – Formulações estudadas para agregados leves.....	50
Tabela 2.2 – Formulações estudadas com lamas secas.....	57
Tabela 2.3 – Formulações monitorizadas nos testes industriais	58
Tabela 2.4 – Parâmetros monitorizados e documentos de referência	59
Tabela 3.1 – Composição química dos resíduos de lamas, dregs e grits	63
Tabela 3.2 – Análise química da argila seca	71
Tabela 3.3 – Composição química das formulações P ₃ e P ₈ , obtida por FRX	79
Tabela 3.4 – Formulações que asseguraram menor densidade	90
Tabela 3.5 – Absorção de água para as formulações com menor densidade	91
Tabela 3.6 – Carga de ruptura à compressão e densidade aparente de algumas formulações	91
Tabela 3.7 – Fracção mássica retida em cada peneiro (%)	92
Tabela 3.8 – Resultados obtidos nos ensaios de lixiviação	93
Tabela 3.9 – Densidade e humidade das formulações contendo lamas secas ao ar	95
Tabela 3.10 – Fracção mássica retida em cada peneiro (%)	96
Tabela 3.11 – Absorção média para os agregados experimentais (%).....	97
Tabela 3.12 – Emissões gasosas sem e com incorporação de lamas biológicas.....	101

Índice de Figuras

Figura 1.1 – Distribuição da produção anual de resíduos no sector da pasta de papel.....	6
Figura 1.2 – Diagrama do processo típico de uma fábrica de pasta Kraft.....	9
Figura 1.3 – Distribuição da produção anual de dregs, grits, lamas primárias e biológicas	11
Figura 1.4 – Diagrama do processo de recuperação de químicos e energia	12
Figura 1.5 – Diagrama do processo de tratamento de efluentes líquidos	15
Figura 1.6 – Formação de uma fase vítrea contínua que favorece a expansão	27
Figura 1.7 – Pressão interna exercida pelos gases contra a pressão da camada externa	28
Figura 2.1 – Fluxograma da caracterização das matérias-primas.....	48
Figura 2.2 – Cilindro e pistão para determinar a resistência à compressão.....	54
Figura 2.3 – Dispositivo para testes de compressão (máquina de ensaios universal).....	55
Figura 2.4 – Chaminé de amostragem	59
Figura 3.1 – Difractograma da lama primária seca.....	65
Figura 3.2 – Difractograma da lama biológica seca	66
Figura 3.3 – Difractograma dos dregs secos.....	66
Figura 3.4 – Difractograma dos grits secos	67
Figura 3.5 – Curvas de análise térmica (ATD/TG) da lama primária.....	68
Figura 3.6 – Curvas de análise térmica (ATD/TG) da lama biológica	69
Figura 3.7 – Distribuição granulométrica dos dregs e da lama biológica	70
Figura 3.8 – Distribuição granulométrica dos grits e da lama primária.....	70
Figura 3.9 – Difractograma da argila seca e cozida	72
Figura 3.10 – Curva da análise térmica (ATD) da argila	73
Figura 3.11 – Propriedades da argila após cozedura a 900, 1000 e 1100°C.....	74
Figura 3.12 – Provetes de argila após cozedura a 900°C	74
Figura 3.13 – Provetes de argila após cozedura a 1000°C	74
Figura 3.14 – Provetes de argila após cozedura a 1100°C	75
Figura 3.15 – Distribuição granulométrica da argila	76
Figura 3.16 – Corpos de prova antes da queima. (a) formulações sem cobertura de grits; (b) formulações com cobertura de grits	77
Figura 3.17 – Humidade das formulações contendo lamas primárias e biológicas.....	78
Figura 3.18 – Difractograma das formulações de argila com lamas primárias após secagem	80
Figura 3.19 – Difractograma das formulações de argila com lamas primárias após cozedura.....	81
Figura 3.20 – Difractograma das formulações de argila com lamas biológicas após secagem	82
Figura 3.21 – Difractograma das formulações de argila com lamas biológicas após cozedura.....	82
Figura 3.22 – Curva de ATD das formulações de argila com 10 e 20% de lamas primárias	83
Figura 3.23 – Curva de ATG das formulações de argila com 10 e 20% de lamas primárias	84
Figura 3.24 – Curva de ATD das formulações de argila com 10 e 20% de lamas biológicas.....	85
Figura 3.25 – Curva de ATG das formulações de argila com 10 e 20% de lamas biológicas.....	85
Figura 3.26 – Agregado leve contendo 10% de lama primária.....	86
Figura 3.27 – Agregado leve contendo 30% de lama primária.....	86

Figura 3.28 – Agregado leve contendo 10% de lama biológica	86
Figura 3.29 – Agregado leve contendo 30% de lama biológica	86
Figura 3.30 – Estrutura interna de um agregado leve com 10% de lama primária	87
Figura 3.31 – Estrutura interna de um agregado leve com 30% de lama primária	87
Figura 3.32 – Micrografia de agregado leve contendo 20% de lamas primárias.....	88
Figura 3.33 – Micrografia de agregado leve contendo 10% de lamas biológicas e 5% de dregs.....	88
Figura 3.34 – Densidade aparente das formulações com lamas primárias e biológicas...	89
Figura 3.35 – Humidade perdida por secagem ao ar livre.....	94
Figura 3.36 – Densidades obtidas para os agregados com incorporação de lamas tal e qual e lamas secas ao ar	95
Figura 3.37 – Variação do volume de produção dos agregados leves durante os dias de ensaios; 1: 5 LB + 0,3-0,5% óleo mineral; 2: 10 LB + 0,2% óleo mineral; 3:5 LB + 0,5-0,8% óleo mineral;.....	98
Figura 3.38 – Variação da densidade aparente dos agregados leves durante os dias de ensaios	99
Figura 3.39 – Variação da resistência mecânica dos agregados leves durante os dias de ensaios	100

1

Introdução

1. Introdução

1.1 Enquadramento

A interacção dos seres vivos com o meio em que estão inseridos faz-se inevitavelmente à custa de resíduos ou “desperdícios”. Esta evidência poder-nos-ia levar a pensar que os resíduos resultantes seriam inevitáveis ou naturais. Contudo, tal não é verdade pois podem gerar-se subprodutos de elevada toxicidade, o que não é frequente na Natureza e, por outro lado, a produção de grande parte destes resíduos não é sustentável. De facto, pode-se verificar que, na Natureza, quase todos os resíduos produzidos nos ciclos de vida são a matéria-prima para outros organismos.

Desde a antiguidade que o Homem tem vindo a fazer uso e abuso dos recursos da Terra. Nesse tempo, a eliminação dos resíduos não representava um grande problema, uma vez que a população era reduzida e o terreno disponível para deposição desses resíduos era vasto. Actualmente é uma das maiores preocupações da Humanidade, não só pelas limitações em termos de espaço e matérias-primas, mas também pelo impacte ambiental e social consequente. É, portanto, de antever que o direito do ambiente seja o mais importante dos direitos do Homem no século XXI.

Quando se aborda o problema da geração de um resíduo, têm de ser consideradas as seguintes prioridades:

- a prevenção do resíduo e a redução na fonte;
- a reutilização directa;
- a reciclagem não destrutiva;
- a gestão do resíduo através de medidas “fim-de-linha”.

As três primeiras prioridades são as únicas sustentáveis a longo prazo. A quarta é necessária pela existência actual de resíduos sem solução a curto prazo e só deve ser aplicada com o objectivo de minimizar os efeitos negativos da não gestão de resíduos.

Infelizmente, a reciclagem e os métodos de tratamento final surgem, quase sempre, como soluções únicas e a metodologia dos 3 R's (Reduzir, Reutilizar e Reciclar) assenta sobretudo numa acção de sensibilização moral. Não há políticas que contemplem a redução ou a reutilização dos produtos que se utilizam e corre-se, assim, o risco de esgotar rapidamente os recursos finitos do planeta.

A melhor maneira de resolver um problema é, sem dúvida, evitá-lo. Quando a produção do resíduo é inevitável, torna-se imprescindível procurar a melhor solução de reutilização, reciclagem ou tratamento.

A geração de resíduos sólidos tem vindo a aumentar em quantidade e diversidade nas últimas décadas, em todo o mundo. Só nos países europeus da OCDE, a produção de resíduos sólidos aumentou em 11% (entre 1990 e 1995). A quantidade total de resíduos gerada na Europa em 1995 foi estimada em 1,3 biliões de toneladas, prevendo-se que em 2010, a produção de resíduos de plásticos, papel e vidro seja 40 a 60% superior aos níveis de 1990, caso não se implementem medidas que contrariem essa evolução.

A taxa de crescimento exponencial da população, o desenvolvimento da indústria e da tecnologia e o crescimento da civilização social podem ser considerados como os factores subjacentes responsáveis pelo aumento da produção de resíduos nos últimos anos.

Com a crescente utilização de processos de tratamento de águas residuais urbanas e industriais, a quantidade de lamas produzidas tem também aumentado de forma significativa no nosso País, tornando-se, assim, urgente encontrar um destino adequado para este resíduo. Este é, sem dúvida, um problema real, de difícil resolução e uma questão desde há muito discutida.

Estima-se que, em 2005, a produção de lamas na Europa possa ascender entre 8,4-10,1 milhões de toneladas por ano. Em Portugal, perspectiva-se um aumento de aproximadamente 500% relativamente ao ano de 1992, cuja produção ascendia às 25.000 toneladas por ano de lama seca [1].

Aproximadamente 70% das lamas produzidas são encaminhadas para aterro enquanto que apenas 30% são aplicadas na agricultura, o que é uma percentagem muito baixa quando comparada com países como a Dinamarca ($\approx 60\%$) e o Luxemburgo ($\approx 70\%$) [2].

A deposição em aterro contribui para a diminuição do tempo de vida útil do mesmo e contraria directivas comunitárias, que obrigam à diminuição dos resíduos orgânicos depositados em aterro.

Outros destinos finais para as lamas podem envolver, por exemplo, o recobrimento de aterros sanitários; a selagem de lixeiras (recuperação paisagística); construção civil (fabrico de produtos); outras indústrias (incorporação no processo); estradas (recuperação/sementeira de taludes); áreas verdes; co-incineração/cimento (incorporação no cimento, valor calorífico para a queima); incineração (combustível, valor calorífico para as incineradoras) e co-compostagem com resíduos sólidos urbanos.

Tal como as lamas, a grande maioria dos resíduos que são depositados em aterro, poderiam ser reaproveitados ou reciclados, mas são necessários esforços por parte de todos os intervenientes no processo para que possam haver resultados positivos. Noutros casos, a solução proposta não é economicamente viável e acaba por ser abandonada.

Quanto mais complexas e sofisticadas são as novas tecnologias de produção e consumo, mais complexas e sofisticadas têm de ser as técnicas de deposição e tratamento final dos resíduos.

A deposição em aterro implica uma perda de valor potencial dos componentes depositados e a ocupação de grandes áreas. É cada vez mais difícil encontrar locais adequados para aterros, à medida que as áreas urbanas expandem. As populações não estão dispostas a aceitar um aterro perto das suas habitações e, para construir aterros convenientemente localizados e ambientalmente correctos, são necessários grandes investimentos, no sentido de cumprir a regulamentação rígida que visa proteger a saúde pública e o ambiente onde se integram.

Tem-se, portanto, que reconhecer os resíduos como recursos e perceber que o resíduo tem valor, tanto em termos económicos como ambientais. Um processo de pesquisa e desenvolvimento de um novo material ou produto a partir de um resíduo que venha a estabelecer-se como uma alternativa de mercado viável, é uma tarefa complexa que envolve conhecimentos multidisciplinares [3].

Em muitos países desenvolvidos, devido ao constante aumento de custo das matérias-primas e redução dos recursos naturais, a reutilização de resíduos é uma alternativa potencial na indústria da construção civil (ex.: resíduos de construção e demolição, escórias do alto forno, sucata de aço, cinzas volantes, etc.) [4-5].

Outro tipo de resíduos possíveis de incorporar nesta indústria e, que irão ser o objecto principal deste trabalho, são os resíduos da indústria de pasta de papel, nomeadamente as lamas primárias e secundárias. Este trabalho pretende, portanto, estudar e promover a aplicação industrial de um conjunto de resíduos no sector industrial da construção civil, mais concretamente, no processo de produção de agregados leves de argila expandida.

A reciclagem de resíduos pelo sector da construção civil tem-se consolidado como uma prática importante para a sustentabilidade, através da atenuação do impacte ambiental gerado pelo sector ou da redução de custos [3]. Esta reciclagem tem ainda mais valor se tivermos em conta o aumento da actividade desta indústria e consequentemente o aumento do consumo de agregados leves, o que, por sua vez, leva à depleção contínua dos recursos naturais facilmente disponíveis, não permitindo um desenvolvimento sustentável [6].

Os resíduos da indústria de pasta de papel são também gerados em grande quantidade e provêm de diversas fases do ciclo de produção, sendo o tratamento de efluentes (34%) e a preparação de madeiras (25%) as fases do processo que mais contribuem para a produção total de resíduos. Na Figura 1.1 pode observar-se as quantidades de resíduos gerados tipicamente pelo sector industrial da pasta de papel.

O destino dado aos resíduos é diversificado, sendo a agricultura (35%) e a deposição em aterro (29%) os mais comuns para os resíduos do processo.

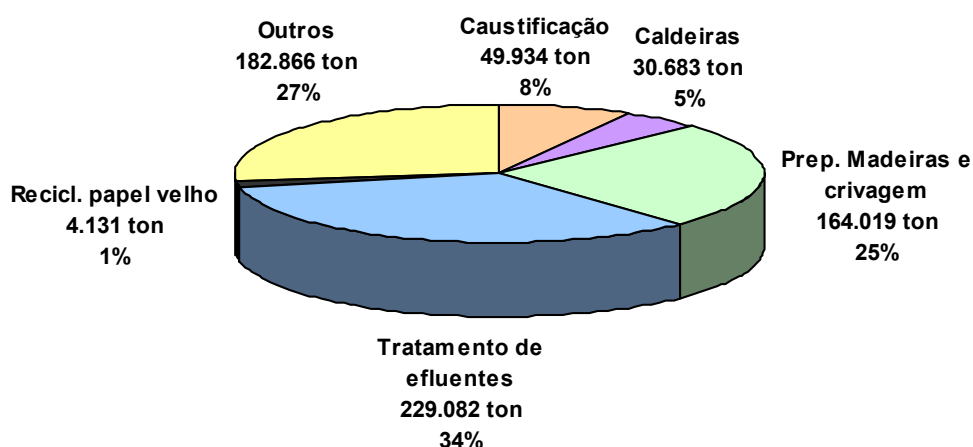


Figura 1.1 – Distribuição da produção anual de resíduos no sector da pasta de papel

Numa primeira análise, pode-se constatar que é necessário, ou até imprescindível, que o seu escoamento passe por uma solução com capacidade de lidar com grandes tonelagens. A indústria de agregados leves é, sem dúvida, um destes casos. Tipicamente, uma unidade fabril deste sector tem ritmos de produção contínua da ordem das 50 toneladas por hora. É necessário também referir que alguns destes resíduos (lamas) possuem elevados teores de humidade, o que aumenta ainda mais o peso bruto aqui envolvido em termos de escoamento de resíduos.

Os agregados leves são processados em várias classes granulométricas e destinam-se fundamentalmente à construção civil, embora alguns estudos [7] demonstrem interessantes potencialidades, por exemplo, como agentes adsorventes e filtrantes, o que abre a perspectiva de novos mercados para este tipo de produtos. Um dos principais constrangimentos à transposição para uma escala fabril e de cariz comercial reside, essencialmente, na dificuldade em transportar grandes quantidades de resíduos a grande distância, pelo aumento de custos envolvidos. Esta dificuldade terá que ser avaliada, do ponto de vista económico pelos parceiros industriais envolvidos na troca, uma vez

comprovada a viabilidade técnica da incorporação dos resíduos na produção dos agregados leves, principal objectivo deste trabalho. Na avaliação económica, o custo de referência para comparação deve ser o custo de deposição em aterro.

O impacto no plano económico e ambiental deste trabalho torna-se bastante evidente quando se tem, por exemplo, em consideração a dimensão industrial dos dois sectores envolvidos, isto é, a indústria papelreira e a indústria de produção de agregados leves. Trata-se de uma capacidade instalada de grande tonelagem quer na produção de resíduos (celulose), quer na produção de agregados. Este projecto pode perspectivar para a indústria de agregados leves, a poupança de uma parcela de recursos naturais e, para o sector da celulose, uma vantagem ambiental e económica pelo escoamento de um grande volume de resíduos, que vão deixar sequer de ter espaço em aterros licenciados e cujo custo de deposição ascende já a 23 euros por tonelada.

1.2 Indústria Papelreira

“Indústria Papelreira” é a designação dada a um conjunto de entidades relacionadas com a produção de pastas para papel e de diferentes tipos de papéis. Na realidade, a actividade desta indústria expande-se a quase todo o ciclo de vida dos produtos de papel, estando envolvida desde a produção de matérias-primas até ao tratamento dos produtos no fim de vida (através de reciclagem ou valorização energética de papéis velhos). Está-se, portanto, perante um tipo de indústria de características únicas no panorama industrial português e mundial.

Com uma posição de destaque no mercado europeu, este sector industrial é uma das mais fortes marcas de Portugal no mundo.

A indústria de pasta e papel em estudo neste trabalho é o maior proprietário florestal português, sendo responsável pela gestão directa de cerca de 200.000ha de floresta. Gere 2% do território nacional, 4,5% da área florestal portuguesa e 20% da área de eucalipto. Este sector industrial dispõe de uma capacidade produtiva de mais de 1 milhão de toneladas de papel e 1,2 milhões de toneladas de pasta e gera um volume de negócios anual superior a 1000 milhões de euros.

Portugal é, assim, um dos países da UE onde o sector florestal assume um maior peso no PIB.

Ao longo do ciclo de produção do papel têm sido feitos esforços importantes na gestão sustentável da floresta, no tratamento dos efluentes e das emissões, na redução do

consumo de água e energia, na gestão dos resíduos, na recuperação de papéis usados e na reciclagem, entre outros. Apesar dos esforços técnicos e financeiros despendidos na utilização de tecnologias limpas e na redução da poluição, nos últimos dez anos em Portugal, mantém-se neste sector a necessidade de procura de soluções para um conjunto de resíduos.

1.2.1 Processo de produção de pasta de papel

Existem vários processos para produzir pasta de papel, de natureza mecânica e química (com soda, ao sulfito, kraft ou ao sulfato, etc.). Actualmente predomina o processo de produção de pasta kraft branqueada (> 75%) que é representado esquematicamente na Figura 1.2.

Alguns dos processos são mais adequados a madeiras brandas (fibra longa, ex.: pinheiro) e outros a madeiras duras (fibra curta, ex.: eucalipto). Em relação aos químicos, os processos mecânicos oferecem rendimentos de transformação mais elevados, mas conduzem a pastas (papéis) de qualidade inferior [8].

Todos os processos utilizados no fabrico de pasta visam objectivos idênticos:

- 1º - libertar as fibras de celulose da lenhina envolvente sem as afectar e maximizando o rendimento em fibras úteis;
- 2º - branquear as fibras as quais são naturalmente coloridas. Convém que o processo decorra com um mínimo de degradação e de perdas de rendimento de transformação.

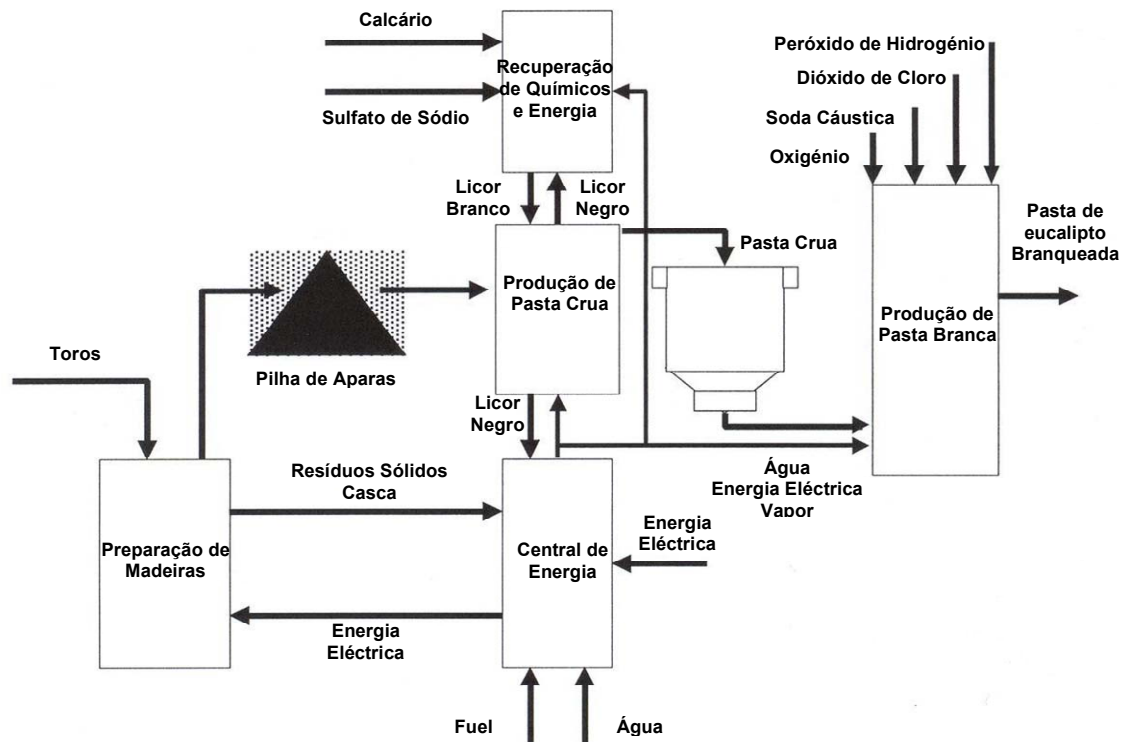


Figura 1.2 – Diagrama do processo típico de uma fábrica de pasta Kraft

O processo kraft é constituído por diversas fases, tendo início na preparação da madeira e cozimento das aparas com a obtenção de pasta crua, seguindo-se a fase de branqueamento e a transferência para a fábrica de papel, e inclui a recuperação de energia e químicos. O processo engloba ainda a fase de produção de dióxido de cloro e o tratamento de efluentes.

A sequência de operações no processo kraft é a seguinte:

1. **Corte dos troncos de madeira** para dimensões de processamento e transporte para a fábrica;
2. **Separação da casca** por jactos de água à pressão ou por outros métodos;
3. **Desbaste dos troncos em aparas ou cavacos** nos destroçadores;
4. **Armazenamento das aparas** em stocks intermédios para abastecimento do processo;
5. **Entrada das aparas na zona de baixa pressão dos digestores**, onde, em contracorrente com o vapor, aquecem na descida. Começa aí a libertação e recuperação dos produtos voláteis da madeira;

6. Os cavacos passam depois à zona de **impregnação**, onde, à pressão de cerca de 9kgf/cm² e à temperatura de 155 a 170°C, ficam em contacto com a lixívia de digestão durante cerca de 1h30min;
7. **A digestão é interrompida por arrefecimento rápido** com lixívia fria e descompressão. Neste estágio, a pasta produzida com a lixívia aderente tem cor acastanhada;
8. Segue-se a **lavagem**, com a remoção de nós da madeira e dos pedaços mal digeridos em crivos centrífugos pressurizados. A lavagem é feita em contracorrente com água, em sistemas de crivagem centrífuga e de filtração sob vácuo, processos estes complementados por sistemas de sucção dos quais a pasta sai espessada e adensada;
9. **A lixívia negra, proveniente da digestão, é recirculada** para recuperação dos produtos químicos activos (para reutilização) e da matéria orgânica (para combustível do processo). Este processo é em si mais difícil de realizar economicamente do que a produção da pasta propriamente dita;
10. **A pasta espessada é a seguir branqueada** por oxidação e destruição dos pigmentos da madeira, por ex., pela acção do dióxido de cloro, branqueador mais eficaz que o cloro ou o hipoclorito, os quais, além de deixarem resíduos de cloro, atacam as fibras de celulose;
11. **Após o branqueamento, a pasta volta a ser lavada, espessada e armazenada** em torres de abastecimento de máquinas de fabrico de papel, ou convertida em mantas secas susceptíveis de enrolar e enfardar, para transporte para as fábricas de papel.

A pasta não tem as propriedades necessárias ao papel, tais como a opacidade, o acabamento superficial ou a resistência.

Por isso, para transformar a pasta em papel, é ainda necessário:

- refiná-la, por processos que envolvem a dispersão das fibras e durante os quais se faz a mistura homogénea com os aditivos;
- processá-la em máquinas de fabrico contínuo, que a transformam em papel, com as características, acabamento e dimensões especificadas.

1.2.2 Produção e características dos resíduos em estudo

Os dregs e os grits resultam do processo de caustificação, nomeadamente do clarificador de licor verde e do apagador de cal. As lamas primárias e as lamas secundárias ou biológicas provêm dos sedimentadores primários e secundários que integram o processo de tratamento dos efluentes líquidos industriais. As lamas secundárias são muitas vezes designadas por lamas biológicas para facilitar a distinção entre as duas.

Na Figura 1.3 pode observar-se a distribuição da quantidade de resíduos resultantes dos processos atrás referidos.

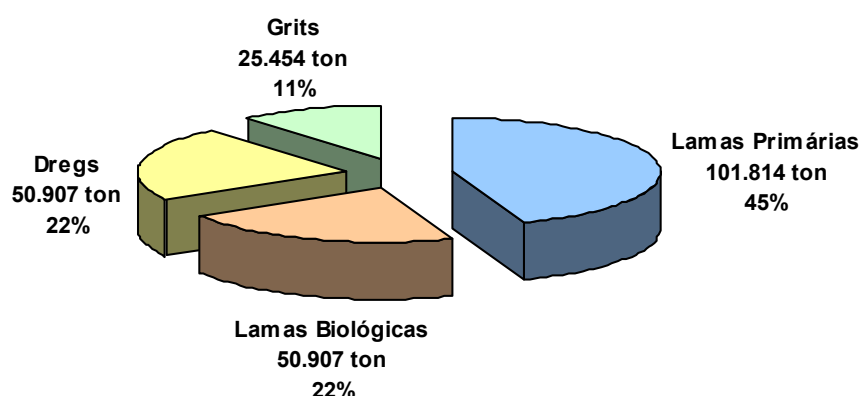


Figura 1.3 – Distribuição da produção anual de dregs, grits, lamas primárias e biológicas

1.2.2.1 Dregs e Grits

O processo de recuperação de químicos e energia é constituído por evaporação, combustão e caustificação (ver Figura 1.4).

No processo de evaporação, a concentração de sólidos dissolvidos do licor negro resultante do cozimento da madeira é aumentada de 13-17% para aproximadamente 70% através de evaporadores de múltiplo efeito. Deste modo, o licor concentrado pode ser queimado na caldeira de recuperação. O objectivo é não só a combustão completa da matéria orgânica do licor negro, mas também, a recuperação do conteúdo de sódio e enxofre numa forma que possibilite a regeneração dos químicos utilizados para o cozimento.

As reacções da combustão total podem ser representadas por:



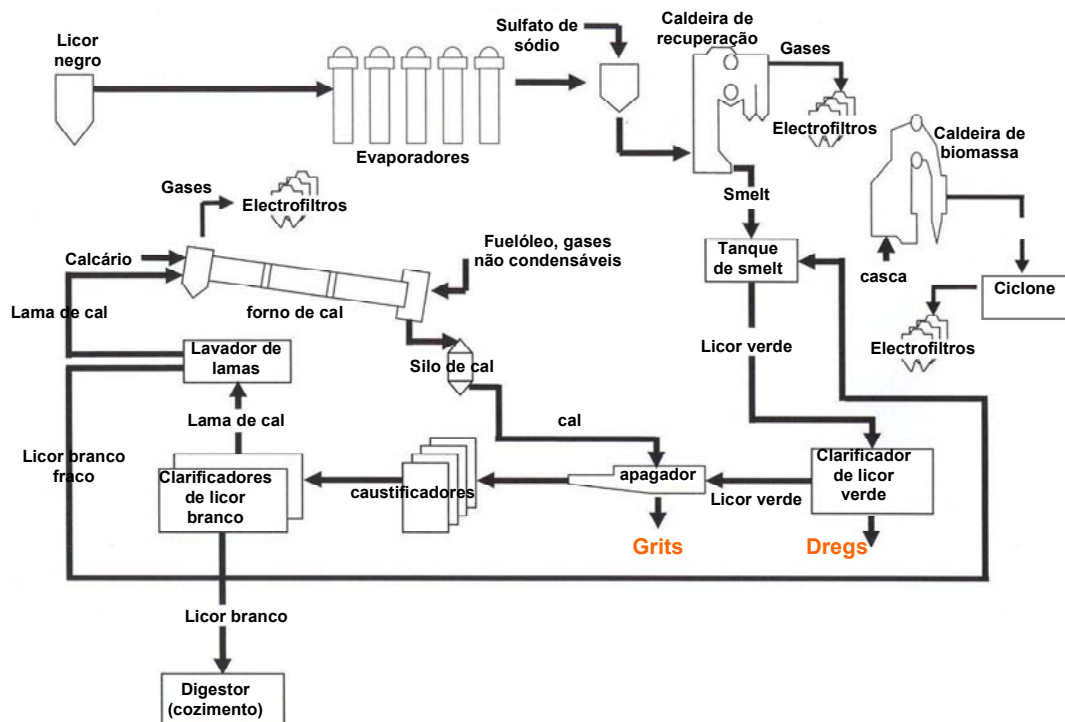


Figura 1.4 – Diagrama do processo de recuperação de químicos e energia

O *smelt* (NaCO_3 e NaS_2) que se forma nesta fase de evaporação é dissolvido em licor branco fraco no tanque de dissolução (tanque de *smelt*) produzindo uma solução denominada licor verde.

O licor verde contém impurezas sólidas designadas por dregs que são constituídos por carbonatos de cálcio e sódio, carvão da combustão incompleta da Caldeira de Recuperação, sílica, sulfuretos de metais e outros sais provenientes da Caldeira. A sua concentração no licor é normalmente entre 800 a 1200ppm.

Estes resíduos são bastante prejudiciais para a eficiência do processo, pelo que o primeiro passo envolve a sua separação do licor, por sedimentação num clarificador de licor verde.

Este clarificador é um tanque cilíndrico com duas zonas, uma superior e uma inferior, sendo os dregs depositados nesta última a fim de serem bombeados para um silo de armazenamento. O clarificador tem ainda um agitador, que roda muito lentamente, provido de pás inclinadas para arrastar os resíduos para o centro de onde são extraídos. O licor é alimentado ao centro e sai pela periferia, no nível mais elevado da zona de

clarificação. Pretende-se que este licor clarificado tenha um teor de sólidos não superior a 100ppm.

Os dregs são bombeados do clarificador para um filtro rotativo de vácuo, onde são lavados e espessados. A lavagem é feita com água quente, com o filtrado recolhido a retornar ao clarificador de licor verde ou enviado para o tanque de licor branco diluído.

Os dregs têm más propriedades filtrantes, provocando uma rápida colmatação, pelo que se usa uma pré-camada de lamas de cal. Durante o seu funcionamento, parte desta camada vai também sendo raspada a fim de se garantir uma renovação constante da superfície filtrante. O desgaste provocado leva a que, ao fim de algum tempo, seja necessário renovar completamente a pré-camada. O filtro de dregs dispõe de um dispositivo automático de aviso da proximidade da lâmina da raspa à tela (distância mínima de 5mm).

Os dregs espessados são em seguida descarregados para um contentor. No caso de ser impossível bombeá-los directamente para o filtro, são armazenados num silo, donde serão posteriormente bombeados.

O teor de humidade dos dregs varia entre 45 e 65%.

Ao licor verde clarificado é adicionada cal viva (CaO), proveniente dos fornos da cal, no apagador de cal, dando-se a reacção:



Simultaneamente, ocorre a reacção de caustificação do carbonato de sódio, recuperando a soda cáustica necessária ao processo de cozimento Kraft:



O licor verde é bombado através de permutadores para o apagador, onde é aquecido com vapor.

O controlo da temperatura no interior do apagador é da maior importância, na medida em que para temperaturas superiores a 100°C, a reacção é demasiado violenta (o licor entra em ebulição).

Durante o violento processo de hidratação da cal ocorre a sua desintegração, aumentando a superfície sólida disponível para a reacção e libertação de inertes para posterior remoção.

A alimentação de cal ao apagador é controlada por um microprocessador, que regula a velocidade do parafuso de introdução de cal. O caudal de cal a introduzir está dependente do caudal de licor alimentado e dos valores do índice de caustificação. Garante-se assim uma operação estável e evita-se a utilização de cal em excesso que não só provoca perdas devido à sua não reacção, mas também o aumento da concentração de Ca(OH)_2 nas lamas de cal. As características de filtração e sedimentação do hidróxido de cálcio são bastante inferiores às do carbonato de cálcio.

As impurezas de cal (areias, calcário e outras escórias até 65mesh e inertes) são retiradas do fundo do apagador com um raspador, sendo arrastadas através de um classificador de resíduos e passando por baixo de uns chuveiros de lavagem, para minimizar as perdas de sódio, antes de serem descarregados para o exterior.

A estas impurezas dá-se o nome de grits e representam 0,5-2% da alimentação de cal. O teor de humidade varia entre 8-22%.

1.2.2.2 Lamas primárias e secundárias

Como resultado do tratamento das águas residuais nas Estações de Tratamento de Águas Residuais Industriais (ETARI) obtêm-se, fundamentalmente dois tipos de produtos: um efluente líquido, em princípio com baixas concentrações de poluentes, que tornam o impacto da sua descarga no meio ambiente aceitável e, um produto semi-sólido, as lamas, com uma concentração em poluentes em geral mais elevada do que a existente nas águas residuais antes do tratamento. Deste modo, o processo de tratamento de águas residuais pode ser encarado, em grande parte, como uma transferência de poluição de uma fase líquida para uma fase sólida, de menor volume e, conseqüentemente, de maior concentração de substâncias poluentes [9].

A produção de lamas celulósicas atinge cerca de 50.000t/ano de matéria seca, o que equivale a 150.000t/ano de material húmido.

A fábrica de pasta de eucalipto em estudo, possui um sistema de tratamento de efluentes líquidos composto por uma instalação de tratamento primário e, uma instalação de tratamento secundário do tipo lamas activadas (ver Figura 1.5).

A eficiência do sistema é de cerca de 75% para os sólidos suspensos totais (SST) e de 85% para a carência bioquímica de oxigénio (CBO_5).

O consumo de água fresca na fábrica de pasta é de cerca de 56m^3 por tonelada (*air dry*) de pasta produzida. O caudal associado de efluente a tratar é de cerca de $50\text{m}^3/\text{tAD}$.

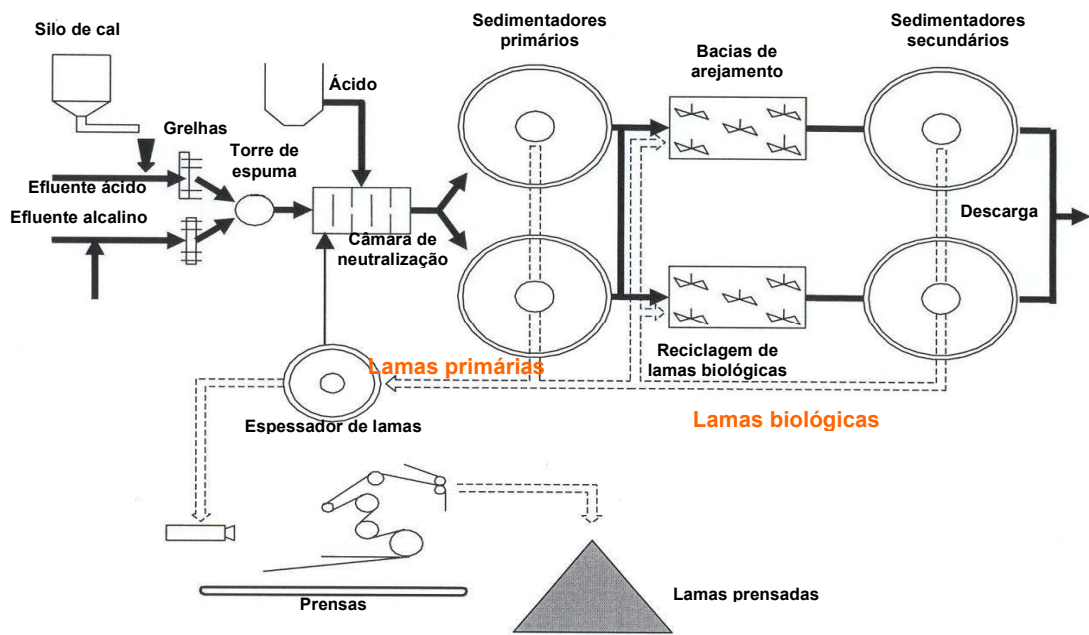


Figura 1.5 – Diagrama do processo de tratamento de efluentes líquidos

O grau de tratamento primário em estações de tratamento de efluentes, é normalmente conseguido por uma série de operações físicas como a gradagem, desarenação, medição de caudal e, por último, sedimentação primária.

As operações destinadas a remover os sólidos de grandes dimensões e as areias, juntamente com a medição de caudal, constituem aquilo a que se chama o tratamento preliminar e são parte integrante do tratamento primário. O tratamento preliminar evita problemas de entupimento ou “*overflow*” nos processos seguintes e previne danos nos equipamentos mecânicos [10].

Os sólidos de maior dimensão são removidos na operação a que se chama gradagem. Por sua vez, os sólidos inorgânicos com maiores velocidades de sedimentação, principalmente constituídos por areias, são retirados na operação designada por desarenação. Após esta operação o efluente ainda contém matéria orgânica e inorgânica juntamente com outros sólidos suspensos (fibra, carbonatos, cálcio, resíduos da casca do parque de madeiras). Estes sólidos são pequenas partículas que podem ser removidas, em grande parte, no tanque de sedimentação primária onde se depositam formando as lamas primárias. As lamas são geralmente removidas do tanque por bombagem. Neste tratamento não existe qualquer intervenção microbiológica [11].

O efluente do tratamento primário contém ainda cerca de 20% dos sólidos em suspensão inicialmente presentes no efluente, e toda a matéria orgânica e inorgânica dissolvida.

A fracção orgânica dissolvida, necessita de ser significativamente reduzida, por forma a verificar-se o cumprimento das normas de descarga. Esta remoção orgânica, denominada tratamento secundário pode ser realizada por processos físico-químicos (coagulação, filtração, oxidação química, adsorção com carvão activado, etc.) ou biológicos (lamas activadas, lagoas arejadas, leitos percoladores, etc.), como no caso em estudo. O tratamento secundário remove cerca de 85% da matéria orgânica presente no efluente, fazendo uso de microrganismos [12].

No processo biológico de lamas activadas, os microrganismos são mantidos em suspensão no efluente, o qual é arejado a partir do fundo do tanque e pelo contacto do ar na superfície [10]. Os microrganismos utilizam a matéria orgânica presente no efluente como fonte de alimento e convertem parte dela em células biológicas ou biomassa. Uma vez que o efluente contém uma elevada quantidade de matéria orgânica, é necessária uma grande variedade de microrganismos ou uma cultura mista para o tratamento. O azoto e o fósforo podem ser adicionados ao processo de tratamento biológico, que os vai incorporar na matéria biológica produzida durante o tratamento.

A lama contendo biliões de microrganismos pode ser usada novamente, sendo recirculada para o tanque de arejamento a fim de se misturar com o ar e com o novo efluente. Do tanque de arejamento, o efluente é transportado para outro tanque de sedimentação para remover o excesso de microrganismos (lamas secundárias).

Para completar o tratamento secundário, o efluente do tanque de sedimentação é geralmente desinfectado com cloro antes de ser rejeitado no meio receptor. O cloro elimina as bactérias patogénicas e reduz o odor. Alternativas à desinfecção com cloro podem ser o tratamento com ultra-violetas ou com ozono.

À saída da prensa, os valores de humidade das lamas secundárias estão compreendidos entre 80 e 85% operando com mesa de espessamento e entre 85 e 90% a operar sem mesa.

Em muitos casos, as lamas são obtidas na forma de lama mista (lamas primárias misturadas com lamas secundárias) no sedimentador primário. Noutras situações, as lamas são separadas em sedimentadores distintos e só posteriormente processadas em comum. As lamas geradas no tratamento terciário são geralmente em pequena quantidade, excepto quando está envolvida a precipitação química para remoção de fósforo.

As lamas são, portanto, um produto inevitável do tratamento de águas residuais, resultando da matéria orgânica extraída ao efluente e do crescimento de microrganismos (material biológico não estabilizado).

Devido à sua própria natureza e aos processos físico-químicos envolvidos no tratamento dos efluentes, a lama está contaminada por uma vasta gama de substâncias poluentes. Tende a concentrar metais pesados e compostos orgânicos dificilmente biodegradáveis, assim como organismos potencialmente patogénicos (vírus, bactérias, etc.) presentes nas águas residuais. Face a estas características, as lamas têm que ser convenientemente tratadas antes de serem enviadas para um destino final [13].

As lamas devem ser preferencialmente estabilizadas com o objectivo de se reduzir o seu poder de fermentação, responsável pela produção de gases e odores. Devem também ser reduzidas em volume para facilitar o seu manuseamento, transporte e armazenamento e, purificadas para eliminar o máximo de microrganismos patogénicos e elementos tóxicos. Muitos esforços têm sido feitos para reduzir o excesso de lamas através de tratamentos tais como a digestão e a desidratação [14].

Existem muitas formas de destruir ou reduzir microrganismos patogénicos nas lamas, para além do que é conseguido através da estabilização: pasteurização; incineração; pirólise; tratamento com pH elevado; compostagem completa; adição de cloro; radiação, etc. [12].

A lama é, contudo, rica em nutrientes tais como azoto e fósforo e contém matéria orgânica útil aos solos em depleção ou sujeitos a erosão. A matéria orgânica e os nutrientes são os dois principais elementos que fazem com que a aplicação deste tipo de resíduos no solo como fertilizante ou como condicionador orgânico seja considerada apropriada.

No entanto, os benefícios para os solos e culturas só se verificam se a aplicação das lamas for feita correctamente, respeitando as épocas, técnicas de aplicação e quantidades a depositar, as condicionantes do solo, clima e as culturas agrícolas.

A deposição de lamas contendo elevados teores em metais pesados nos solos pode ser particularmente grave, quer pela sua capacidade de se acumularem nos tecidos vegetais e animais, quer pelas repercussões nocivas que podem ter na qualidade sanitária dos produtos agrícolas ou animais. Quanto ao tipo de culturas, diversos estudos indicam que essa acumulação ocorre mais rapidamente em produtos hortícolas do que em culturas extensivas de cereais.

A Tabela 1.1 apresenta a quantidade e o destino dos resíduos produzidos em duas fábricas de pasta e papel, situadas em Cacia e Setúbal.

Tabela 1.1 – Quantidade e destino final dos resíduos das indústrias celulósicas*

<i>Resíduo</i>	<i>Fábrica</i>	<i>Produção (t/ano em base seca)</i>	<i>Destino actual</i>
"Dregs e Grits"	Cacia	2.500	Aterro controlado
	Setúbal	4.512	
Cinzas da caldeira de biomassa	Cacia	6.800	Aterro controlado
	Setúbal	9.981	
Resíduos de parque de madeiras	Cacia	1.250	Aterro controlado
	Setúbal	11.923	
Lamas primárias	Cacia	3.500	Recuperação
	Setúbal	5.929	
Lamas biológicas	Cacia	5.700	Valorização agrícola
	Setúbal	2.875	

*retirado do site www.portucelsoporcel.com

O volume de lamas celulósicas tem aumentado nos últimos tempos. Apesar dos modernos meios de comunicação desenvolvidos nos últimos anos, como é o caso da internet/correio electrónico, a importância e a necessidade em papel das sociedades mais desenvolvidas não tem diminuído. Tal obriga a uma maior produção (e/ou reciclagem) de papel. Por exemplo, em Portugal, entre 1990 e 2001 a produção de papel aumentou 82%. Nos últimos anos, o encaminhamento das lamas celulósicas tem sido feito, maioritariamente, para a agricultura (45% do total), alternativamente à deposição em aterro (24%). Esta solução apresenta vantagens para as indústrias do papel, que encaminham os seus resíduos para um destino ambientalmente mais inócuo, por um preço geralmente mais barato que as soluções tradicionais.

Alguns dos métodos e técnicas que as indústrias papeleiras têm vindo a desenvolver para o tratamento e aproveitamento de resíduos sólidos são, nomeadamente:

- redução das quantidades na fonte;
- reutilização possível de fibras;
- estudo de técnicas para a separação da fracção orgânica dos resíduos e para o aproveitamento e utilização das lamas biológicas e das cinzas da caldeira auxiliar de biomassa nas indústrias de cerâmica e de *peletização* (apenas estudos).

1.3 Indústria dos agregados leves

Os agregados leves abrangem uma vasta gama de matérias-primas. Podem ser produtos naturais orgânicos ou minerais (madeira, cortiça, casca de arroz, pedra-pomes, escórias e cinzas vulcânicas, perlite, vermiculite, diatomite, etc.), produtos artificiais (argila expandida, xisto, ardósia, etc.), subprodutos industriais (cinzas volantes, escórias de alto forno, etc.) ou resíduos (escórias, resíduos da construção civil, lamas, resíduos de vidro, resíduos agrícolas, etc.) [15-32].

A produção de agregados leves através do uso de subprodutos industriais apresenta-se como um grande benefício ambiental [27] [33]. No caso das cinzas volantes este benefício ocorre não só pela reciclagem do resíduo, como também, o próprio processo de produção consome muito menos energia do que a produção, por exemplo, de argila expandida [34].

O uso crescente de agregados leves processados é uma evidência da preocupação ambiental da indústria da construção, minimizando assim as necessidades em recursos finitos como as areias naturais, as rochas e a gravilha [20].

Os agregados leves podem ser encontrados no mercado em diversos tipos, variando na forma, composição, densidade, textura superficial, porosidade e capacidade de absorção de água [35] [18] [21].

Na maioria dos países europeus, a produção de agregados leves faz-se através de argila expandida. O material argiloso é geralmente isento de carbonatos, apesar de ser adicionada à mistura, por vezes, uma pequena quantidade de dolomite, devido às suas propriedades fundentes [35].

A designação de agregado leve deriva da baixa densidade do material quando comparada com outros agregados. De facto, o peso unitário dos agregados leves é $\frac{2}{3}$ e, por vezes, $\frac{1}{3}$ do peso dos agregados densos [17] [36]. A maioria dos agregados naturais tem densidades entre $2,4-2,8\text{g/cm}^3$, tipicamente $2,6\text{g/cm}^3$, enquanto que os agregados leves têm densidades entre $0,8-2,0\text{g/cm}^3$ [24], ou menos, no caso dos agregados produzidos a partir de argila expandida. Esta baixa densidade, característica essencial dos agregados leves, resulta da elevada porosidade interna do material que, por sua vez dá origem a uma força de compressão relativamente baixa e uma capacidade de absorção elevada [37].

A Tabela 1.2 mostra um exemplo das características técnicas de agregados leves, para várias fracções granulométricas de material.

Tabela 1.2 – Características típicas dos agregados leves de argila expandida

<i>Produtos</i>	<i>0/2</i>	<i>2/4</i>	<i>3/8F</i>	<i>3/8</i>	<i>8/16</i>
Classes granulométricas reais (mm)	0,0 – 2,0	1,6 – 6,3	5,0 – 11,2	9,5 – 14,0	12,5 – 22,4
Massa volúmica aparente seca (kg/m ³)	700	370	300	280	260
Resistência à Compressão (MPa)	---	1,4	0,9	0,7	0,6
Condutibilidade térmica (Wm°C)	---	---	---	0,11	0,10
Absorção de água por imersão (%)	---	---	143	155	166
Compactibilidade (I/I)	< 10%				
Resistência ao fogo	Euroclasse A				
Variações ponderais em ambiente seco/húmido	Material pouco higroscópico				
pH	9 - 10				

Algumas das propriedades dos agregados leves são discutidas, em seguida, mais detalhadamente:

- **Estrutura interna**

Os agregados leves possuem uma baixa gravidade específica devido ao sistema celular poroso. A estrutura celular dentro das partículas é desenvolvida durante o processo de expansão. Quando, durante este processo, se formam poros pequenos, bem distribuídos e não interligados entre si, os agregados leves obtidos são fortes e resistentes [20].

- **Forma e textura superficial**

Dependendo da fonte e do método de produção, os agregados leves exibem diferenças consideráveis na forma e na textura das partículas. As formas podem ser cúbicas, arredondadas, angulares ou irregulares. As texturas variam entre poros finos e superfície externa relativamente suave até superfícies muito irregulares com grandes poros expostos [20].

- **Peso volúmico unitário**

O peso volúmico unitário é definido como a taxa entre a massa de uma dada quantidade de material e o volume total ocupado por essa massa. Este volume inclui os espaços

entre e dentro das partículas. O peso unitário é uma função da forma da partícula, densidade, tamanho, granulometria e conteúdo em humidade, assim como, do modo de empacotamento do material e varia não só para diferentes materiais, mas para diferentes tamanhos e granulometrias de um material particular [20].

- **Granulometria**

Os requisitos de granulometria são geralmente semelhantes aos dos agregados “normais”. Os agregados leves são normalmente armazenados em vários tamanhos standard desde agregados grossos, intermédios até finos. As várias fracções de tamanhos podem ser combinadas ou algumas das fracções podem ser substituídas total ou parcialmente por agregados de peso normal para obter os materiais desejados [20].

- **Absorção de Água**

Devido à sua estrutura celular, os agregados leves absorvem mais água do que os outros agregados. Nos agregados leves a humidade é maioritariamente absorvida no interior da estrutura porosa das partículas enquanto que nos outros agregados ocorre predominantemente adsorção superficial [20] [38].

A taxa de absorção de água nos agregados leves depende do tamanho dos poros e da sua ligação e distribuição, especialmente naqueles junto à superfície. Para haver uma baixa taxa de absorção, os agregados devem ter os poros próximos, fechados e com um tamanho uniforme [39].

Os agregados leves podem ser usados nas seguintes aplicações, entre outras:

Isolamentos térmicos

1. Coberturas horizontais (em terraço);
2. Coberturas inclinadas;
3. Pavimentos térreos / elevados (pisos).

Enchimentos leves

1. Lajes;
2. Caleiras - Camadas de forma;
3. Reabilitação de edifícios antigos;
4. Aterros drenantes;
5. Pontes.

Betões Leves resistentes

1. Caixas de estores;
2. Painéis;
3. Mobiliário urbano.

Pré-fabricados de Betão Leve

1. Bloco de alvenaria;
2. Fungiblocos para lages nervuradas;
3. Abobadilhas;
4. Conduatas de fumo

Inerte leve para argamassas

1. Rebocos leves;
2. Recobrimentos de protecção ao fogo.

O uso de agregados leves na indústria da construção não é uma prática recente. Os agregados leves artificiais têm sido produzidos desde o início do século XX nos EUA e, desde os anos 60, as estruturas de betão feitas com agregados leves multiplicaram em todo o mundo [22].

Os agregados leves naturais e artificiais são usados mais frequentemente em betão leve estrutural mas também em estruturas pré-fabricadas, materiais para estradas, enchimentos, filtros, jardinagem e hidroponia, aplicações geotécnicas e no isolamento térmico e sonoro [24] [35] [40-42].

O betão é um compósito feito à base de cimento e constituído por agregados envolvidos numa matriz de cimento hidratada [43].

Pode produzir-se betão leve de duas formas: usando um ligante alternativo para o cimento ou, adicionando agregados leves, sendo esta última a mais frequente [22] [44-45]. Um exemplo da primeira opção é o uso de cinza volante como um substituto do cimento [22] [45]. Para além de diminuir os custos e a densidade do betão pode melhorar a força, a durabilidade e a resistência à corrosão [22] [46].

O betão leve é um material muito versátil para a construção, que oferece uma gama de vantagens económicas, ambientais e técnicas e está destinado a tornar-se um material dominante para construção no novo milénio [22] [41-42] [47]. Este compósito tem sido usado com sucesso para muitos fins estruturais tais como grandes pontes e edifícios e plataformas *offshore* [23] [26] [43] [46] [48-49].

Mantendo um nível adequado de resistência, o betão leve permite uma redução das forças de inércia horizontais em estruturas de regiões sísmicas, reduz a dimensão das fundações, reduzindo consequentemente os custos de construção, facilita o transporte das estruturas pré-fabricadas, tem melhores propriedades de secagem, isolamento térmico e sonoro e protecção contra o fogo [26] [33-34] [38-42] [44-45] [50-52].

Na Europa, o betão leve é classificado de acordo com a densidade [53]. Os betões mais leves são os produzidos com agregados de perlite e vermiculite, enquanto que os mais pesados são produzidos com folhelhos argilosos, escórias e agregados leves naturais [20].

As propriedades físicas e mecânicas do betão leve dependem muito dos agregados incorporados, nomeadamente, da sua forma, textura externa, densidade e granulometria, embora os materiais possam ser concebidos consoante o uso pretendido [40] [54-56]. Podem inclusive ser adicionados agregados leves saturados à matriz de betão, para evitar a secagem e o desenvolvimento de stresses [57-58]. Geralmente, os agregados com elevada densidade melhoram a resistência do betão mas implicam também um aumento de peso. Em qualquer dos casos, a restrição mais evidente ao uso estrutural deste material é a fragilidade pela qual é afectado. Esta desvantagem pode ser ultrapassada aumentando o reforço em aço ou adicionando fibras de reforço à matriz do betão [40].

O betão com elevada permeabilidade e, consequentemente, elevada absorção de água é mais facilmente atacado por agentes de agressão externos e internos que podem provocar problemas de durabilidade e qualidade [37] [46] [57-60].

Os avanços da tecnologia têm possibilitado a produção de betão leve estrutural altamente resistente [16] [26] [34] [41]. A maioria das vezes, este betão contém materiais suplementares tais como a sílica, escórias de alto forno e cinzas volantes, sendo estas últimas proeminentes [16]. A cinza volante e a sílica são os dois materiais mais frequentemente incorporados no betão devido às suas propriedades pozolâmicas [44].

O betão leve pode também incorporar agregados de polímeros como granulado de pneu ou resíduos de garrafas de PET, melhorando a sua performance [19] [41] [61].

Por todas estas razões, as propriedades desejáveis num bom agregado para betão leve são [32]:

- a) Baixa massa específica ou baixo peso para uso em betão leve;
- b) Resistência mecânica, sendo as partículas de forma esférica e com uma “casca” superficial grossa as mais resistentes mecanicamente. Esta propriedade pode ser modificada através de variações no processamento do agregado;

- c) Ausência de pontas e arestas agudas, devendo as partículas ter uma forma arredondada;
- d) Pequena absorção de água para não desidratar o betão (uma saturação prévia com água pode compensar este defeito);
- e) Ampla distribuição granulométrica para assegurar boa trabalhabilidade;
- f) Inércia química para evitar reacções;
- g) Preço razoável

1.3.1 Argila expandida

A argila expandida é um agregado leve que se apresenta na forma arredondada, com estrutura interna formada por uma espuma cerâmica com microporos e uma casca rígida e resistente.

As principais características da argila expandida são: durabilidade, leveza, excelentes propriedades de isolamento térmico e absorvente acústico (devido ao seu interior microporoso), incombustibilidade, inércia química e estabilidade dimensional.

É usada sobretudo na construção civil e tem como principal vantagem a redução do peso das estruturas sem afectar a resistência das mesmas. Para além disso, não ataca o ferro e permite redução de custos ao economizar betão e cargas de fundições. Por se tratar de material isolante térmico, a argila expandida é indicada para a confecção de betão refractário, pois resiste a temperaturas até 800°C. A sua densidade, quando seca e no estado solto, é aproximadamente 2,5 vezes menor que a de agregados normais de areia e pedra, o que facilita o armazenamento do material. A comercialização da argila expandida é efectuada em diversas classes granulométricas.

A argila expandida é também usada frequentemente nas actividades de jardinagem, uma vez que é a única capaz de garantir a humidade adequada da terra, drenar de forma rápida e por igual, além de ser o único material disponível a garantir total sucesso na cultura hidropónica (método suíço onde as plantas são cultivadas em estufas e depois adaptadas em vasos com água), permitindo a sustentação e humidade necessárias. Nas lavandarias industriais a argila expandida pode também ser usada no processo conhecido como stone-wash, no qual a trama do tecido (principalmente jeans) é desgastada com água e pedras de argila expandida. Este processo tem, contudo, vindo a ser substituído pelo uso de enzimas.

A aplicabilidade de argilas para fabrico de agregados leves é avaliada e definida através de ensaios preliminares de caracterização do material e de ensaios específicos indicativos do comportamento do material no processo de fabrico.

A indústria de produção de agregados leves em estudo neste trabalho situa-se em Avelar e utiliza argila natural como matéria-prima, com características expansivas quando submetida a altas temperaturas.

1.3.2 Fenómeno da expansão

Apesar da extensa investigação dos processos de fabrico e meios de controlo da expansão de argilas e folhelhos argilosos na produção de agregados leves, ainda não foi publicada muita informação sobre o fenómeno da expansão.

De uma forma ideal, as condições necessárias para que uma argila produza uma estrutura celular por piroexpansão apresentando uma baixa massa específica, são [30] [36]:

- a presença de uma ou mais substâncias que libertem gás à temperatura de fusão do material, de modo a produzir a expansão suficiente e a massa específica aparente desejada;
- a formação de fase vítrea na faixa de temperatura de fusão, com uma viscosidade tal que o grânulo seja envolvido e os gases produzidos nesta fase fiquem retidos. Entre a fase vítrea e a expansão devida aos gases deve haver um desfasamento superior a 20°C, que permita o aprisionamento desses gases e de modo a que a expansão não provoque a aglutinação de grânulos prejudicando o processo de fabrico;
- durante o arrefecimento deve formar-se um filme vítreo externo que torne a superfície exterior impermeável à água, homogénea e mecanicamente resistente.

A faixa de temperatura ideal para as condições acima referidas deve ser a mais baixa possível, por razões económicas.

Se não existir um teor de fundentes adequado para formar uma fase vítrea ou se houver formação de uma fase vítrea de baixa viscosidade, os gases escapam e não há expansão.

Os gases responsáveis pelo fenómeno de expansão podem ser naturais, isto é, libertados de minerais termicamente instáveis ou podem derivar de substâncias adicionadas às matérias-primas (aditivos). Os gases naturais podem ser [36]:

- vapor de água proveniente da volatilização das moléculas de água das camadas interiores ou água de cristalização dos minerais de argila ou outros silicatos;
- CO e CO₂ da combustão da matéria orgânica;
- CO₂ da dissociação de carbonatos;
- O₂ e CO₂ formados pela redução do ferro;
- SO_x da oxidação do enxofre;
- F⁻ e Cl⁻ dos minerais da argila.

Os aditivos que libertam gás são basicamente o carvão, ceras e hidrocarbonetos, cuja combustão leva ao desenvolvimento de CO₂ e CO.

Os elementos químicos dos materiais usados para a produção de agregados leves podem também influenciar as temperaturas de fusão, assim como, a expansão dos agregados [36].

A Figura 1.6 representa o fenómeno da expansão. A baixa temperatura, a quantidade e viscosidade da fase vítrea formada não é suficiente para vedar a superfície dos grânulos, libertando-se parte do material volátil. A uma temperatura mais elevada forma-se uma fase vítrea que isola os poros, iniciando-se a expansão. A fase vítrea deve possuir uma viscosidade adequada que permita a formação de um grande número de vesículas para formar um agregado com baixa massa específica aparente (Ponto E) e uma espessura de parede que leve à máxima resistência mecânica [62].

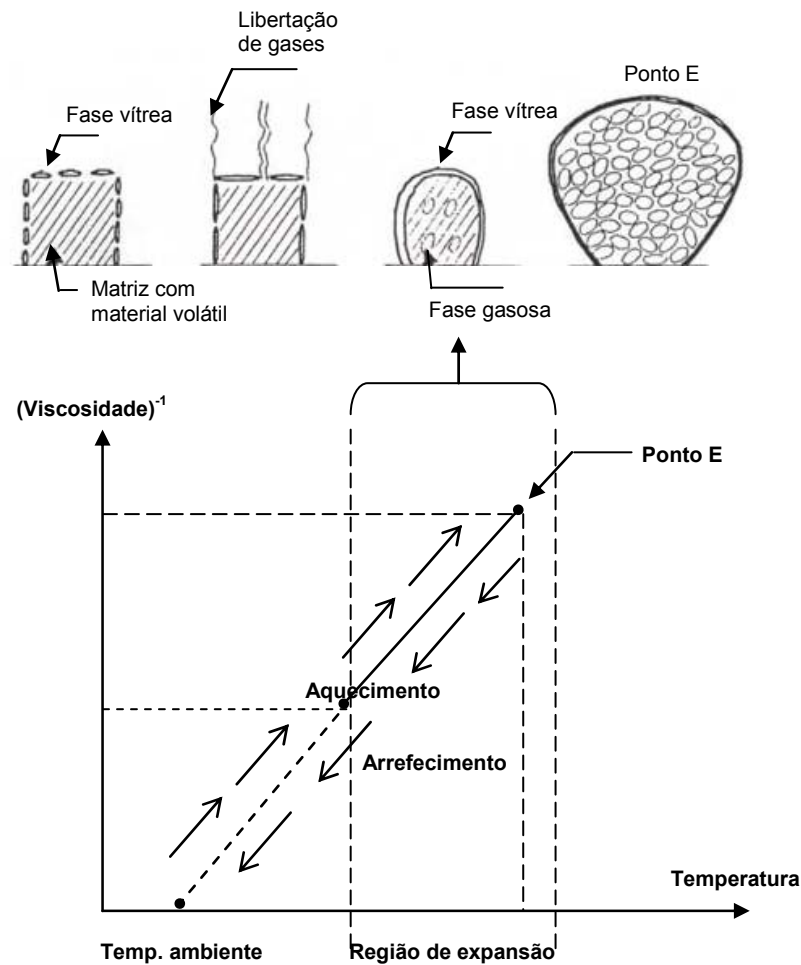


Figura 1.6 – Formação de uma fase vítrea contínua que favorece a expansão

Na parte inferior, representa-se o tratamento térmico do agregado. O aumento da temperatura implica uma diminuição da viscosidade. A faixa de viscosidade ideal da massa vítrea é a que corresponde à região de expansão. Nesta região há um equilíbrio entre a pressão exercida pelos gases internos e a pressão exercida pela camada externa (ver Figura 1.7). Abaixo desta região, a viscosidade é muito elevada pelo que não há vedação dos poros superficiais. Acima, a viscosidade é muito baixa, não havendo retenção dos gases formados, o que origina um coalescimento dos poros e a elevação da massa específica aparente do agregado [62].

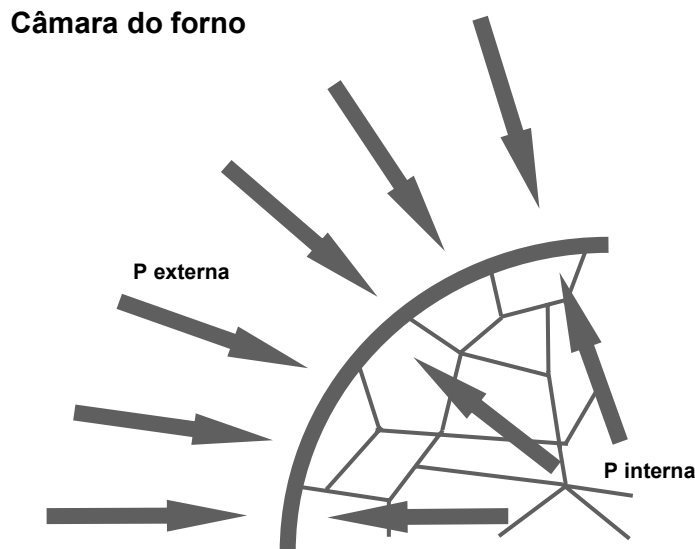


Figura 1.7 – *Pressão interna exercida pelos gases contra a pressão da camada externa*

A camada superficial pode ser expandida idealmente até um limite crítico, dependendo da relação entre a pressão interna e externa e a interação entre a fase gasosa e a fase vítrea [62].

Para prever o comportamento ideal das argilas na piroexpansão são usados alguns métodos, tais como [63]:

- análise da composição química;
- análise mineralógica;
- análise granulométrica;
- ensaios de queima lenta e/ou rápida;
- ensaios de resistência mecânica dos agregados.

1.3.2.1 Influência da composição química, mineralógica e granulométrica

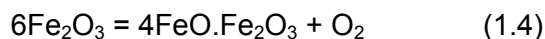
Riley [64] correlacionou a viscosidade do material fundido pela queima com a composição química da matéria-prima. De entre 80 argilas e folhelhos argilosos que expandiam piroplasticamente, descobriu que todos continham, pelo menos, 5% de compostos de ferro, de metais alcalinos e alcalino-ferrosos. Aumentando o teor em alumina, aumenta a refractariedade e diminui a tendência para a expansão. No mesmo trabalho, demonstrou

também que a determinação do pH pode identificar um material como expansivo. Cerca de 90% das argilas que expandem piroplasticamente apresentam um pH superior a 5, enquanto todas as outras que não expandem têm um pH inferior a este valor [29] [32].

Murray e Smith [65], demonstraram que há materiais argilosos com a composição ideal segundo Riley [64] que não expandem, pelo que, concluíram que a composição química, por si só, não identifica uma argila como expansiva [29].

Na queima das argilas e folhelhos argilosos naturais, alguns autores [66] identificaram H_2O , CO_2 e SO_3 como os gases envolvidos na expansão. Outros [67] afirmam que CO , O_2 e possivelmente H_2 estão também envolvidos na expansão de muitas argilas e folhelhos argilosos [29].

Riley [64] concluiu que a reacção mais significativa envolvida na formação de gás é a redução parcial de óxido férrico de acordo com a seguinte equação:



O óxido férrico é produzido pela limonite ou hematite presente na argila natural ou pela decomposição, com ou sem oxidação, do ferro ou de compostos ferrosos tais como a biotite, montmorilonite, ilite, etc. Se o Fe_2O_3 for a única fonte de ferro, então deve existir pelo menos numa percentagem de 7,6% em peso para se ter uma expansão adequada [29] [32] [64].

White [68], por sua vez, mostrou que 3 ou 4% de Fe_2O_3 era adequado para a expansão em argilas. Os silicatos complexos como as micas, libertam também O_2 , H_2 e H_2O como resultado de outras reacções [29].

As experiências de Conley [69] e Riley [64] demonstraram que os gases envolvidos nas reacções de dolomite, pirite, sulfatos, carbonatos alcalinos e alcalino-terrosos e possivelmente de calcite podem ser importantes na expansão. Para uma expansão adequada é necessário menos do que 1% em peso destes minerais [29].

Na queima rápida dos agregados leves, o material orgânico fica retido pela camada vítrea e a sua decomposição produz gás. White [68] referiu que um conteúdo orgânico entre 0,3 e 1% é provavelmente o mais desejável, enquanto a matéria orgânica em teores acima de 2% causa problemas na queima. A melhor expansão ocorre quando a matéria orgânica é adsorvida em contacto com a superfície mineral da argila. De acordo com alguns autores [67], a estrutura da argila ou do xisto argiloso é significativa para o processo de expansão, especialmente em materiais carbonáceos. A mais benéfica é uma estrutura densa, que é relativamente impenetrável, pelo que, resiste à retracção durante

o aquecimento e retarda a libertação de vapores e gases da fusão. Uma estrutura porosa permite uma queima rápida do carbono e, uma estrutura densa retarda a oxidação provocada pela atmosfera do forno e retém CO e CO₂, produzidos pela reacção com a água intersticial ou com a água ou o oxigénio libertado pela desidratação ou decomposição de compostos hidratados ou silicatos hidroxilados. Murray e Smith [65] consideram o tamanho da partícula do mineral um factor importante. Grandes partículas de pirite, dolomite e calcite, por exemplo, originam uma expansão não uniforme [29].

As argilas e folhelhos argilosos expansivos têm de conter minerais como a ilite, montmorilonite, clorite, caulinite, haloisite, entre outros [29].

A presença de pequenas quantidades de minerais não argilosos contendo substâncias que favorecem a fusão e constituintes formadores de gás podem, em alguns casos, causar uma expansão satisfatória quando a composição mineral da argila não é, por si só, muito favorável. Geralmente, as argilas muito siliciosas, com uma grande quantidade de quartzo não são favoráveis, uma vez que o quartzo actua como um inerte. Do mesmo modo, um conteúdo elevado de cálcio não é desejado, pois iria encurtar demasiado a gama de vitrificação, definida como o intervalo de temperatura entre o início do desenvolvimento da fase vítrea e a fusão do corpo cerâmico com perda de forma. Se a fusão for muito rápida, então significa que a quantidade de ferro, elementos alcalinos e alcalino-terrosos é demasiado elevada. A presença de uma quantidade moderada de potássio é particularmente favorável, já que este elemento reduz a tendência para os minerais argilosos formarem fases cristalinas a elevada temperatura e permite também uma ampla gama de vitrificação, necessária para que o processo de queima seja controlado com segurança. Por esta razão, os materiais que contêm ilite são especialmente favoráveis para produzir agregados leves. A composição de ilite, contendo cerca de 5% de K₂O e um conteúdo total de óxidos de ferro, alcalinos e alcalino-terrosos de cerca de 10% é a mais adequada. Obviamente, da discussão anterior, resulta que as argilas e folhelhos argilosos que não possuem uma composição desejada podem, ainda assim, expandir mediante adição de agentes expansivos. Os aditivos podem ser óxidos de ferro, material carbonáceo e/ou compostos de enxofre [29].

1.3.3 Processo de produção de agregados leves

Os agregados leves de argila expandida podem ser obtidos através de dois processos principais: sinterização e queima em forno rotativo [20] [30]. Em qualquer dos casos, a matéria-prima é aquecida rapidamente numa gama de temperaturas entre a fusão incipiente e completa.

O forno rotativo é semelhante aos fornos de cimento, com grande comprimento, rotação lenta, forma cilíndrica quase horizontal e revestido a material refractário.

A argila ou folhelhos argilosos podem ser queimados com ou sem aditivos e, por vezes, sem esmagamento preliminar [29].

No processo de sinterização, a matéria-prima é misturada com uma proporção adequada de combustível e colocada sobre uma grelha móvel de um forno onde é queimada. Forma-se uma camada fundida que depois é britada e separada em fracções de granulometria adequada. O agregado obtido por sinterização possui todos os poros abertos, sem nenhum recobrimento, aumentando consideravelmente a absorção de água. A massa específica obtida varia entre 650 e 900kg/m³.

O processo de queima aproveita a característica de determinadas argilas de expandirem quando submetidas a temperaturas elevadas, próximas do ponto de fusão incipiente, em decorrência da formação de gases resultantes de reacções de decomposição, especialmente CO₂, que ficam aprisionados pela carapaça externa vítrea do grânulo, formada também nas mesmas condições, pela viscosidade do material [25].

O agregado produzido no forno rotativo possui uma cobertura de material fundido que diminui sensivelmente a absorção de água e aumenta a resistência mecânica. A massa específica obtida varia entre 300 e 650kg/m³. Os fornos rotativos não são apropriados para produzir partículas finas com diâmetro inferior a 1mm devido à aglomeração das partículas difícil de evitar.

Este processo é muito mais usado do que o de processo de sinterização, pelo que irá ser descrito mais pormenorizadamente em seguida.

Após a recolha da matéria-prima, o processo de fabrico dos agregados segue as seguintes etapas [63] [70]:

- Homogeneização

A matéria-prima, vinda de um barreiro próximo da fábrica, é lançada em depósitos de homogeneização.

- Desintegração

Do depósito de homogeneização, o material é lançado para um desintegrador, que reduz os grandes torrões a um diâmetro máximo de 5cm.

- Mistura e nova homogeneização

Através de tapetes rolantes, o material é transportado para o misturador, cuja finalidade é deixar a argila com a plasticidade adequada para ser extrudida. Normalmente é adicionada água para atingir o limite de plasticidade determinado experimentalmente.

Nesta etapa são adicionados aditivos (por ex.: óleo mineral) para melhorar a plasticidade da argila e as propriedades piroexpansivas.

O material humedecido e homogeneizado passa directamente para o laminador.

- Laminação

O objectivo desta etapa é eliminar os torrões de argila ou algum material sólido de dimensões maiores do que 5mm. O laminador consta de dois cilindros rotativos entre os quais passa material, sofrendo esforços de cisalhamento. A mistura fica mais trabalhável e preparada para a extrusão.

- Granulação

A granulação é feita normalmente por extrusão contínua, onde um parafuso sem fim força a massa plástica contra uma grande placa circular perfurada com orifícios circulares. O material que sai pelos orifícios é cortado por uma lâmina rotativa existente em frente à extrusora. Desta forma são feitos os grânulos (cilindros com altura e diâmetro aproximadamente iguais a 15mm). A forma geométrica do grânulo é um factor muito importante na obtenção dos agregados (os cilindros depois de passarem através do tambor rotativo ficam arredondados).

Os grânulos podem ser cobertos com sílica fina ou outro tipo de argila para tornar a superfície macia e impedir que se colem uns aos outros na operação de queima.

- Secagem e Queima

Esta etapa, a mais importante do processo, ocorre no forno rotativo. A condução, o tempo de permanência do material dentro do forno e outros detalhes específicos, dependem de cada material e devem ser estudados visando a maior economia do processo e desempenho do produto. Geralmente, o forno rotativo com 50m de comprimento gira à

velocidade variável de uma volta em cada 30-50 segundos. Os cilindros de material levam cerca de 2 horas a atravessá-lo, dependendo da inclinação do forno.

Na primeira parte do forno, o material em grânulos é seco pelos próprios gases de combustão. O material desloca-se lentamente para a zona quente e, na zona de combustão, o forno atinge a temperatura máxima prevista para a expansão dos grânulos, dentro dos requisitos exigidos para cada material (faixa de 1100 a 1350°C). Na indústria em estudo, a temperatura e tempo óptimo para a expansão são de 1170°C e 8 minutos, respectivamente. A esta temperatura o material está numa fase plástica e os gases libertam-se à medida que o material expande formando uma estrutura celular leve.

- Arrefecimento

O equipamento de arrefecimento pode ser um cilindro no qual é soprado ar em contracorrente através de ventiladores. A troca térmica aquece o ar que é reaproveitado na combustão a processar-se no forno.

- Armazenamento / Classificação

Após o arrefecimento, o agregado leve é classificado através de peneiramento e ensacado. O ensacamento é efectuado geralmente em 5 tamanhos diferentes, de acordo com as classes granulométricas apresentadas anteriormente na Tabela 1.2 (0/2; 2/4; 3/8F; 3/8; 8/16)

1.4. Legislação aplicável aos resíduos em estudo

Dos vários tipos de resíduos (dregs, grits e lamas) que irão ser analisados neste trabalho, as lamas são o único que tem legislação específica, embora na grande maioria dos casos, os diplomas legais se apliquem somente a lamas provenientes de Estações de Tratamento de Águas Residuais Urbanas. Fica assim por esclarecer, na maior parte das vezes, se o destino adequado das lamas provenientes da indústria será o mesmo das restantes lamas. Relativamente aos dregs e grits, inserindo-se na categoria geral de resíduos, devem ser sujeitos à legislação ambiental que rege a sua gestão.

Em seguida irá fazer-se uma análise sumária da legislação, por forma a melhor conhecer as características das lamas e as limitações no que respeita à sua deposição final.

A directiva que teve implicações directas na produção de lamas foi a Directiva Comunitária n.º 91/271/CEE, de 21 de Maio, transposta para o direito interno pelo

Decreto-lei n.º 152/97, de 19 de Junho. O objectivo desta Directiva é proteger o ambiente dos efeitos nefastos da descarga de águas residuais urbanas e águas residuais provenientes de determinados sectores industriais. Esta Directiva proíbe a deposição de lamas em águas superficiais, a partir de 31 de Dezembro de 1998 [13] [71].

No que respeita ao tratamento das lamas, existem vários processos, que integram etapas físicas, químicas e/ou biológicas, e que podem originar lamas com características muito diversas, em função do tratamento adoptado. Actualmente ainda não existem normas legisladas que estabeleçam explicitamente requisitos para os tratamentos a aplicar às lamas. Contudo, já se conhece a 2ª versão preparatória (DG ENV.A.2/LM/biowaste/2nd draft de 12 de Fevereiro de 2001) da directiva relativa ao tratamento biológico de “bioresíduos” em que se estabelecem os critérios de tratamento a aplicar a resíduos orgânicos, nos quais se englobam também as lamas provenientes das ETAR’s da indústria da celulose, desde que estas cumpram os requisitos da directiva 86/278/CEE de 12 de Junho, relativa à utilização agrícola das lamas de depuração [72].

A gestão das lamas abrange não só o seu tratamento, como o destino final, visto ser tendência crescente a limitação dos locais de deposição. Estas opções devem ser tecnicamente viáveis e apresentar relações custo-benefício aceitáveis. Embora exista uma vasta opção em termos de destino final, a grande maioria enquadra-se em três categorias principais: a aplicação na agricultura, a deposição em aterro e tecnologias térmicas. Estas técnicas são, como seria de esperar, as que apresentam um enquadramento legal mais completo.

Se a valorização agrícola puder ser considerada como um destino final adequado, então as lamas ficam sujeitas ao disposto na Directiva n.º 86/278/CEE, de 12 de Junho, referida anteriormente. Esta directiva tem por objectivo regulamentar a utilização de lamas de depuração na agricultura, de modo a evitar efeitos nocivos nos solos, na vegetação, nos animais e no homem, encorajando ao mesmo tempo a sua correcta utilização. Foi transposta para o direito nacional pelo Decreto-lei n.º 446/91, de 22 de Novembro. Este diploma constitui o primeiro passo dado a nível nacional para regulamentar a matéria da protecção dos solos, adequando assim a legislação portuguesa às regras comunitárias.

Teve-se em consideração que as lamas, pelo seu teor em matéria orgânica, nutrientes e, em alguns casos, o valor de pH, podem ser consideradas como correctivos e ou fertilizantes. Por um lado, a utilização dessas características na agricultura constitui uma espécie de reciclagem, reutilizando factores produtivos onde fazem falta e retirando-os de locais onde constituem poluição, por excederem a capacidade de assimilação do meio (eutrofia). Por outro lado, não pode esquecer-se que certos metais pesados são

perigosos quer para o homem, quer para as plantas, através da sua presença nos produtos alimentares, o que obriga à fixação de valores limites obrigatórios para tais elementos no solo. Por isso se proíbe a aplicação de lamas sempre que a concentração daqueles elementos nos solos ultrapasse esses valores limite e se condiciona a sua adição através da fixação de quantidades máximas anuais de metais pesados a introduzir nos solos.

Para efeitos deste diploma são consideradas lamas de depuração as lamas provenientes de estações de tratamento de águas residuais domésticas ou urbanas e de outras estações de tratamento de águas residuais de composição similar, bem como, as lamas de fossas sépticas e as provenientes de estações de tratamento de águas residuais de actividades agro-pecuárias. Não há, portanto, qualquer referência a águas residuais industriais.

Este Decreto-lei proíbe a utilização de lamas que não sejam tratadas, com metais pesados em excesso, em terrenos destinados a determinadas culturas, em margens de rios ou lagos e quando depositadas em condições de alta pluviosidade. As lamas podem ser tratadas por via biológica, química ou térmica, por armazenamento a longo prazo ou por qualquer outro processo. O Decreto referido é regulamentado pelas Portarias n.º 176/96 e 177/96 (2ª série), de 3 de Outubro, que fixam os valores permitidos para a concentração de metais pesados nas lamas utilizadas para a agricultura e, as regras sobre a análise das lamas e dos solos, respectivamente [73-75].

De acordo com a Portaria 177/96 de 3 de Outubro, as lamas devem ser analisadas pelo menos duas vezes por ano, uma no período Outono-Inverno e outra no período Primavera-Verão. Caso, no período de dois anos consecutivos, os resultados das análises não difiram de forma significativa entre si, as lamas poderão ser analisadas apenas uma vez por ano. Deve ser realizada uma análise se surgirem variações significativas na qualidade da água bruta ou alterações no funcionamento da ETAR.

Os parâmetros a analisar são os seguintes:

- matéria seca;
- matéria orgânica;
- pH;
- azoto total;
- azoto nítrico e amoniacal;
- fósforo total;
- metais pesados (cádmio, cobre, níquel, chumbo, zinco, mercúrio e crómio)

A amostra a analisar deve ser representativa; deve ser colhida em vários locais, a diferentes profundidades e horas, sendo posteriormente homogeneizada, antes de se proceder à sua análise. O método de referência para análise é a espectrofotometria de absorção atómica.

Em relação aos solos, estes devem ser analisados antes de cada aplicação de lamas. Os parâmetros a analisar e os métodos de análise constam igualmente da referida Portaria [74].

A Portaria 176/96 de 3 de Outubro fixa os valores permitidos para a concentração de metais pesados nos solos receptores de lamas e nas lamas para utilização na agricultura como fertilizantes, bem como, as quantidades máximas que poderão ser introduzidas anualmente nos solos agrícolas. Assim tem-se [75]:

Tabela 1.3 – Valores limite de concentração de metais pesados nos solos (mg/kg de matéria seca)

<i>Parâmetros</i>	<i>Valores limite em solos com</i>		
	<i>pH ≤ 5,5</i>	<i>5,5 < pH ≤ 7,0</i>	<i>pH > 7,0*</i>
Cádmio	1	3	4
Cobre	50	100	200
Níquel	30	75	110
Chumbo	50	300	450
Zinco	150	300	450
Mercúrio	1	1,5	2,0
Crómio	50	200	300

* Aplicável a solos onde se efectuam culturas com fins comerciais e destinados unicamente ao consumo animal. As Direcções Regionais de Agricultura indicarão o número e a natureza dos locais em causa.

Tabela 1.4 – Valores limite de concentração de metais pesados nas lamas destinadas à agricultura (mg/kg de matéria seca)

<i>Parâmetros</i>	<i>Valores limite</i>
Cádmio	20
Cobre	1000
Níquel	300
Chumbo	750
Zinco	2500
Mercúrio	16
Crómio	1000

Tabela 1.5 – Valores limite para as quantidades anuais de metais pesados que podem ser introduzidos nos solos cultivados com base numa média de 10 anos (kg/ha/ano)

<i>Parâmetros</i>	<i>Valores limite</i>
Cádmio	0,15
Cobre	12
Níquel	3
Chumbo	15
Zinco	30
Mercúrio	0,1
Crómio	4,5

Em termos futuros, encontra-se em preparação uma nova Directiva Comunitária, de que já se conhece a 3ª versão preparatória (ENV.E.3/LM, de 27 de Abril de 2000). Este diploma estabelece que as lamas devem ser aplicadas no solo quando apresentam resultados benéficos para as culturas ou quando a qualidade do solo pode ser melhorada sendo, portanto, de antever, que a valorização agrícola das lamas será uma solução cada vez menos utilizada, uma vez que as lamas só dificilmente garantem a conformidade destes parâmetros.

A taxa de aplicação será adaptada às necessidades das culturas e/ou do solo, tendo em conta a quantidade de nutrientes presentes no solo, o suplemento de nutrientes das reservas de minerais do solo e a adição de nutrientes do estrume, fertilizantes químicos e outros fertilizantes orgânicos.

O uso de lama deve ser efectuado de modo a minimizar os riscos negativos para:

- a saúde humana, animais e plantas;
- a qualidade da água superficial e subterrânea;
- a qualidade do solo a longo prazo;
- a biodiversidade dos microrganismos existentes no solo

Este diploma refere também que as lamas, com algumas excepções, não devem ser usadas em florestas [76].

Em condições em que as lamas não possam ser aplicadas no solo, devido a condicionalismos de ordem ambiental, geográfica ou de política de gestão, inserem-se na categoria de resíduos e estão sujeitos à legislação ambiental que rege a sua gestão.

As linhas de orientação para a gestão dos resíduos encontram-se estabelecidas na Directiva n.º 91/156/CEE, de 15 de Junho, a qual foi adaptada pela Decisão n.º

96/350/CE de 24 de Maio. Em Portugal, as Directivas Comunitárias referidas anteriormente foram transpostas através do Decreto-lei n.º 310/95, de 20 de Novembro, posteriormente revogado pelo Decreto-lei n.º 239/97, de 9 de Setembro, estabelecendo o regime geral de gestão de resíduos, nomeadamente a obrigatoriedade do registo dos resíduos e da sua apresentação anual pelos respectivos produtores. A definição de resíduos é introduzida neste documento, sendo também proibido o abandono, transporte, armazenamento, valorização ou eliminação de resíduos em unidades não licenciadas/autorizadas, bem como, a sua incineração no mar ou injeção no solo.

Quanto ao transporte de resíduos em Território Nacional, as regras são definidas pela Portaria n.º 335/97, de 16 de Maio. Esta Portaria obriga ao licenciamento das entidades que procedam ao transporte de resíduos e que o transporte dos mesmos, com excepção dos urbanos, seja acompanhado de uma guia preenchida e assinada, ficando uma cópia na posse de cada um dos intervenientes do processo: produtor-transportador-destinatário.

Devido à especificidade das suas características, as lamas podem ser consideradas resíduos perigosos e, assim, passam a estar sujeitas à legislação sobre este tipo de resíduos, designadamente a Directiva n.º 91/689/CEE de 12 de Dezembro que define o quadro de gestão dos resíduos perigosos, alterada posteriormente pela Directiva 94/31/CE de 27 de Junho.

A deposição das lamas em aterro é regulamentada, à semelhança dos outros resíduos, pela Directiva n.º 1999/31/CE, de 26 de Abril. Esta Directiva prevê, com base em requisitos operacionais e técnicos estritos em matéria de resíduos e aterros, medidas, processos e orientações que evitem ou reduzam tanto quanto possível os efeitos negativos sobre o ambiente, resultantes da deposição de resíduos em aterros durante todo o ciclo de vida do aterro [77]. Para além disso, estipula, entre outras medidas, que a quantidade de material biodegradável a seguir para aterro no ano de 2016 deverá ser reduzida em 35% relativamente aos níveis de 1995.

A transposição desta Directiva para o ordenamento jurídico interno foi feita através do Decreto-lei n.º 152/2002 de 23 de Maio que estabelece as normas aplicáveis em matéria de instalação, exploração, encerramento e manutenção pós-encerramento de aterros destinados a resíduos, tendo em vista evitar ou reduzir tanto quanto possível os efeitos negativos sobre o ambiente, quer à escala local, em especial a poluição das águas de superfície, das águas subterrâneas, do solo e da atmosfera, quer à escala global, em particular o efeito de estufa, bem como quaisquer riscos para a saúde humana. A

localização dos aterros, a sua concepção e construção são também aspectos que merecem especial atenção.

A admissão dos resíduos nos aterros fica sujeita a determinados procedimentos, de acordo com o artigo 23º da Secção V deste diploma, entre os quais a comprovação por parte do detentor ou do operador e antes da entrega ou por ocasião desta ou da primeira de uma série de entregas de resíduos do mesmo tipo, de que os resíduos em questão podem ser admitidos no aterro, tendo em conta as condições estabelecidas na licença, e que os mesmos preenchem os critérios de admissão estabelecidos no anexo III [78].

Tabela 1.6 – Critérios de admissão – análise sobre o resíduo

Parâmetros	Classes de aterros		
	Inertes	Não perigosos	Perigosos
Perda 105°C (%)	65	⁽¹⁾ 65	⁽¹⁾ 65
Perda 50°C (%)	⁽³⁾ 5	⁽²⁾ 15	⁽²⁾ 15
Ponto de inflamação (°C)	55	55	55
Substâncias lipofílicas (%)	0,5	4	10
Comp. org. vol. halogenados (%)	⁽⁴⁾ 0,05	0,1	1
Comp. org. vol. não halogenados (%)	⁽⁵⁾ 0,15	0,3	3
Arsênio (mg/kg)	250	2000	---
Cádmio (mg/kg)	50	1000	---
Cobre (mg/kg)	6000	6%	---
Crómio (mg/kg)	3000	5%	---
Mercúrio (mg/kg)	25	250	---
Níquel (mg/kg)	2000	5%	---
Chumbo (mg/kg)	2000	5%	---
Zinco (mg/kg)	8000	7,5%	---

⁽¹⁾ O aterro não poderá admitir, mensalmente, mais de 10% de resíduos que ultrapassem o valor constante da tabela relativamente a este parâmetro.

⁽²⁾ Sempre que o aterro for especialmente concebido para admitir resíduos orgânicos ou resíduos que não fermentem, este valor poderá ser ultrapassado.

⁽³⁾ Este valor poderá ser ultrapassado sempre que se trate de um resíduo que não seja susceptível de fermentar.

⁽⁴⁾ Nenhum parâmetro poderá ultrapassar individualmente 100 mg/kg. A sua soma não poderá ultrapassar 0,05%.

⁽⁵⁾ Nenhum parâmetro poderá ultrapassar individualmente 300 mg/kg. A sua soma não poderá ultrapassar 0,15%.

De acordo com este anexo, dever-se-á conhecer, de forma mais exacta possível, as propriedades gerais dos resíduos, a sua composição, lixiviação e comportamento a longo prazo. Para serem admitidos em cada uma das classes de aterro, os resíduos e os seus

eluatos (soluções obtidas a partir de ensaios de lixiviação em laboratório) deverão respeitar os valores especificados para os vários parâmetros, constantes das Tabelas 1.6 e 1.7, os quais constituem valores máximos de admissibilidade para todas as classes de aterros, salvo no que se refere ao ponto de inflamação cujos valores são valores mínimos.

Tabela 1.7 – Critérios de aceitação – análise sobre o eluato ⁽¹⁾

<i>Parâmetros</i>	<i>Classes de aterros</i>		
	<i>Inertes</i>	<i>Não perigosos</i>	<i>Perigosos</i>
pH	5,5 < x < 12	4 < x < 13	4 < x < 13
Condutividade (mS/cm)	6 < y < 50		100
COT (mg C/l)	40	⁽²⁾ 100	⁽²⁾ 200
Arsênio (mg/l)	0,1	0,5	1
Cádmio (mg/l)	0,1	0,2	0,5
Cobre (mg/l)	2	5	10
Crômio VI (mg/l)	0,1	0,1	0,5
Crômio total (mg/l)	0,5	2	5
Mercúrio (mg/l)	0,02	0,05	0,1
Níquel (mg/l)	0,5	1	2
Chumbo (mg/l)	0,5	1	2
Zinco (mg/l)	2	5	10
Fenóis (mg/l)	1	10	50
Fluoretos (mg/l)	5	25	50
Cloretos (mg/l)	500	5000	10000
Sulfatos (mg/l)	500	1500	5000
Nitratos (mg/l)	3	10	30
Amônio (mg/l)	5	200	1000
Cianetos (mg/l)	0,1	0,5	1
AOX (mg/Cl/l)	0,3	1,5	3

⁽¹⁾ Solução obtida a partir de um ensaio de lixiviação em laboratório, segundo a norma DIN 38414-S4.

⁽²⁾ Sempre que o aterro for especialmente concebido para admitir resíduos orgânicos, este valor poderá ser ultrapassado. Também poderá ser ultrapassado sempre que se tratar de um resíduo que não seja susceptível de fermentar.

A incineração constitui um dos possíveis processos de eliminação de resíduos. É um método de tratamento dispendioso e deixa por resolver o destino a dar aos resíduos resultantes (cerca de 30% em massa), que são normalmente considerados perigosos devido à contaminação por metais pesados, especialmente se a lama for incinerada com

resíduos urbanos. Em resultado dos riscos ambientais que comporta, ao nível de emissões atmosféricas, foi objecto de regulamentação comunitária através das Directivas n.º 89/369/CEE, de 8 de Junho, e n.º 89/429/CEE, de 21 de Junho, relativas, respectivamente, à prevenção e à redução da poluição atmosférica proveniente de novas instalações de incineração de resíduos urbanos. A transposição para o direito interno da Directiva n.º 89/369/CEE foi efectuada através do Decreto-lei n.º 352/90, de 9 de Novembro, regulamentado pela Portaria n.º 286/93, de 12 de Março que foi alterada pela Portaria n.º 125/97, de 21 de Fevereiro [13].

Os processos de incineração de resíduos perigosos e não perigosos, encontram-se regulamentados, respectivamente, pelas Directivas n.º 94/67/CE, de 16 de Dezembro e n.º 2000/76/CE, de 4 de Dezembro, tendo como principais objectivos a prevenção e a atenuação das consequências para o ambiente resultantes destas actividades, bem como, os riscos que envolve para a saúde pública [79]. A transposição para o direito interno da Directiva relativa à incineração de resíduos perigosos consiste do Decreto-lei n.º 273/98, de 2 de Setembro.

A Directiva n.º 2000/76/CE, estabelece valores-limite de emissão (VLE) para as instalações de incineração e co-incineração de resíduos e estipula, entre outras regulamentações, que as Directivas n.º 89/369/CEE e 89/429/CEE, anteriormente referidas, devem ser revogadas de modo a serem adoptadas medidas mais restritas. Esta Directiva estabelece também que deverá haver uma Directiva única que contemple, simultaneamente, a incineração e co-incineração dos resíduos perigosos e dos resíduos não perigosos, com uma estrutura semelhante à Directiva n.º 94/67/CE, devendo esta última ser revogada [80].

2

Procedimento Experimental

2. Procedimento Experimental

2.1 Metodologia

O procedimento experimental envolveu a recolha e caracterização das matérias-primas, elaboração de formulações a testar, conformação de corpos de prova, tratamento térmico e caracterização dos agregados leves obtidos.

A argila proveniente da indústria dos agregados leves é a matéria-prima base utilizada para a elaboração das formulações.

Os testes de queima foram executados utilizando formulações com diferentes teores de resíduos (lamas e dregs) e argila. Os grits foram usados apenas como “cobertura” dos grânulos a testar, pelas razões apresentadas mais adiante (ponto 3.2.12).

Tanto para a caracterização das matérias-primas como das formulações foram usadas as técnicas de análise térmica gravimétrica (ATG) e diferencial (ATD).

De um modo geral, o trabalho envolveu quatro etapas fundamentais:

1ª Etapa – Recolha e Caracterização das matérias-primas (argila de agregados leves e resíduos da indústria de pasta). O levantamento das características dos resíduos foi efectuado periodicamente, de modo a constituir informação sobre a variabilidade, para fornecer ao utilizador final.

2ª Etapa – Estudo da incorporação dos resíduos no fabrico de agregados leves; Envolveu a definição dos lotes a preparar para ensaio industrial e do modo de incorporação dos diferentes resíduos (lamas, dregs e grits) no processo de fabrico dos agregados leves.

3ª Etapa – Ensaaios industriais; Realização dos ensaios de incorporação à escala industrial com monitorização dos impactos técnicos e ambientais no processo normal de fabrico.

4ª Etapa – Caracterização final dos produtos obtidos. Envolve a caracterização do produto final de acordo com o quadro das especificações técnicas exigidas normalmente a estes produtos.

2.2 Recolha e Caracterização das matérias-primas

De forma a cumprir com os objectivos estipulados, começou-se por fazer a recolha das matérias-primas nas fábricas de pasta de papel (dregs, grits e lamas) e de agregados leves (argila). Os dregs foram recolhidos à saída do clarificador de licor verde e os grits, do apagador de cal. As lamas foram recolhidas à saída dos filtros prensa que estão ligados aos sedimentadores primários e secundários do processo de tratamento de efluentes líquidos. Os dregs e as lamas primárias apresentam uma cor cinzenta, enquanto que as lamas biológicas são negras e os grits brancos. Estes resíduos foram convenientemente armazenados (recipientes escuros e fechados) no frio (4-5°C) para evitar a sua degradação.

A argila foi recolhida em sacos plásticos, após as etapas de homogeneização e desintegração do material, e continha cerca de 20% de humidade.

As matérias-primas foram preliminarmente secas em estufa a 110°C e moídas num almofariz até uma granulometria inferior a 65µm, excepto as lamas primárias, onde a presença das fibras celulósicas dificultou bastante a moagem do material.

Os grits, pelo facto de possuírem partículas de grandes dimensões, foram moídos num moinho de maxilas e seguidamente num de martelos após a secagem, sendo o resíduo moído novamente até todo o material possuir baixa granulometria.

As matérias-primas foram então avaliadas em termos de composição química, mineralógica, comportamento térmico e granulometria.

2.2.1 Composição química

Para a análise da composição química dos resíduos da celulose foram determinados os seguintes parâmetros: humidade, carbono total, sólidos (totais, fixos e voláteis), valor neutralizante (CO_3^{2-}), fibra e metais. Os metais foram determinados por Espectroscopia de Emissão Atómica, excepto o Hg que foi determinado por geração de vapor a frio. O valor neutralizante foi determinado por solubilização ácida e titulação.

Na argila determinou-se a perda ao rubro e vários óxidos tais como o SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , entre outros, através da técnica de Fluorescência de Raios-X (FRX).

2.2.2 Composição mineralógica

A análise mineralógica foi efectuada por Difracção de Raios-X (DRX), sob amostras de cada um dos resíduos e da argila após secagem a 110°C, seguida de moagem e peneiramento. No caso da argila, foi também efectuada a análise após calcinação a 1170°C. O aparelho de medição utilizado foi um *Rigaku-Geigerflex* com velocidade de varrimento de 3°2 θ /min e radiação K. α .Cu (λ = 1,5418) que utiliza ficheiros de dados de Raios-X do tipo JCPDS. Os resultados foram registados entre 4 e 80° (2 θ).

2.2.3 Análise térmica

O comportamento térmico foi observado através de análises térmicas gravimétricas (ATG) e dilatométricas (ATD) nas lamas primárias e biológicas e na argila.

As várias amostras foram secas a 110°C e posteriormente moídas e peneiradas. Para efectuar as análises de ATG e ATD, colocam-se 50mg da amostra a analisar num cadinho de alumina de 100 μ l e o teste é efectuado a uma taxa de aquecimento de 10°C/min até 1200°C em atmosfera de ar, num aparelho do tipo *Setaram Labsys DTA-TG/DSC*.

A análise térmica teve como objectivo avaliar as transformações que ocorrem durante o tratamento térmico.

2.2.4 Distribuição granulométrica

Para determinar a distribuição granulométrica, as amostras de resíduos e argila depois de secas e moídas foram peneiradas. Os dregs, de granulometria muito baixa, passaram facilmente por um peneiro de malha 500 μ m. No caso dos grits, estes foram peneirados através de um peneiro de malha 2mm e 500 μ m e pesou-se a massa retida em cada um dos peneiros. A distribuição granulométrica abaixo dos 500 μ m foi determinada por uma técnica de sedimentação (analisador *Coulter LS 230*) em que as amostras são colocadas dentro de um copo, num banho de água com ultrasons, durante 10 minutos.

A metodologia de caracterização das matérias-primas encontra-se esquematizada na Figura 2.1.

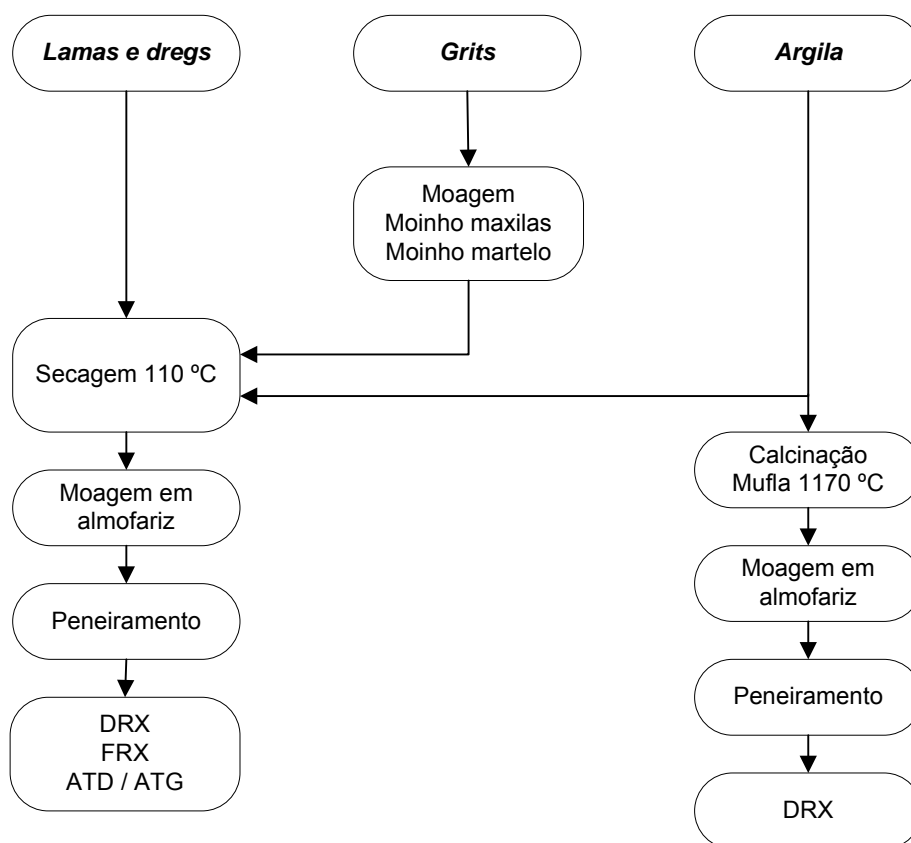


Figura 2.1 – Fluxograma da caracterização das matérias-primas

2.3 Incorporação dos resíduos em formulações de agregados leves

2.3.1 Processamento e formulações ensaiadas

O processo de produção de agregados leves simulado nos ensaios laboratoriais foi o de expansão pirolástica, uma vez que é este o processo usado na unidade onde se realizarão os testes industriais. Por outro lado, os equipamentos disponíveis em laboratório permitem simular mais facilmente este processo do que o de sinterização.

Tendo em conta que para o processo de expansão, a matéria-prima deve obedecer a determinados requisitos relativamente à composição química e mineralógica, foram usadas formulações à base de argila, o que permite a formação da fase vítrea necessária para a expansão. Os resíduos incorporados, nomeadamente as lamas biológicas, são constituídos em grande parte por matéria orgânica, que liberta gases à temperatura de

fusão, quando ocorre a queima do material. No processo industrial de fabrico dos agregados leves, o constituinte responsável pela libertação de gases e consequente expansão do material é um óleo mineral. Pretende-se, então, que este óleo seja substituído, em parte, por um ou mais dos resíduos em estudo neste trabalho.

Os vários resíduos foram adicionados à argila em diferentes proporções, com o objectivo de definir o nível óptimo de incorporação que irá ser testado industrialmente, tendo em conta a influência nas características dos agregados leves, tais como absorção de água, densidade, morfologia, etc. A percentagem de incorporação de lamas variou de 5 a 30%, no caso das lamas primárias e de 5 a 40%, no caso das biológicas. Os dregs foram incorporados apenas numa percentagem de cerca de 5%. No que se refere aos grits, constituídos essencialmente por carbonato de cálcio (CaCO_3), não foram incorporados na matriz das formulações, como se referiu anteriormente, mas foram usados apenas como cobertura das amostras. Este procedimento teve como objectivo simular a parte final do processo térmico, onde a calcite ou a dolomite, com uma constituição química semelhante aos grits no que respeita ao CaCO_3 , são injectadas para impedir que os agregados adiram uns aos outros e os tornar mais resistentes, formando uma “capa” externa dura e menos porosa.

As várias misturas foram preparadas manualmente, de forma a assegurar a máxima homogeneidade. Quando necessário, foi adicionada água para se obter a consistência plástica indispensável à extrusão do material. A humidade de cada composição foi medida numa balança automática, colocando uma amostra de cada material num vidro de relógio até secar completamente.

Após a homogeneização das misturas, fizeram-se pequenos corpos de prova esféricos, com massa entre 2,3 e 2,5g.

As formulações efectuadas foram as seguintes:

Tabela 2.1 – Formulações estudadas para agregados leves

<i>Formulações</i>	<i>Lamas primárias</i>	<i>Lamas biológicas</i>	<i>Dregs</i>	<i>Grits</i>	<i>Argila</i>
P ₁ (A)	-	-	-	-	100%
P ₂ (5 LP)	5%	-	-	-	95%
P ₃ (10 LP)	10%	-	-	-	90%
P ₄ (20 LP)	20%	-	-	-	80%
P ₅ (30 LP)	30%	-	-	-	70%
P ₆ (5 LB)	-	5%	-	-	95%
P ₇ (10 LB)	-	10%	-	-	90%
P ₈ (20 LB)	-	20%	-	-	80%
P ₉ (30 LB)	-	30%	-	-	70%
P ₁₀ (40 LB)	-	40%	-	-	60%
P ₁₁ (5 LP + 5 D)	5%	-	5%	-	90%
P ₁₂ (10 LP + 5 D)	10%	-	5%	-	85%
P ₁₃ (10 LB + 5 D)	-	10%	5%	-	85%
P ₁₄ (20 LB + 5 D)	-	20%	5%	-	75%
P ₁₅ (5 LP + cG)	5%	-	-	cob.	95%
P ₁₆ (10 LP + cG)	10%	-	-	cob.	90%
P ₁₇ (20 LP + cG)	20%	-	-	cob.	80%
P ₁₈ (30 LP + cG)	30%	-	-	cob.	70%
P ₁₉ (10 LB + cG)	-	10%	-	cob.	90%
P ₂₀ (20 LB + cG)	-	20%	-	cob.	80%
P ₂₁ (30 LB + cG)	-	30%	-	cob.	70%
P ₂₂ (40 LB + cG)	-	40%	-	cob.	60%
P ₂₃ (5 LP + 5 D + cG)	5%	-	5%	cob.	90%
P ₂₄ (10 LP + 5 D + cG)	10%	-	5%	cob.	85%
P ₂₅ (10 LB + 5 D + cG)	-	10%	5%	cob.	85%
P ₂₆ (20 LB + 5 D + cG)	-	20%	5%	cob.	75%

A – argila; LP – lamas primárias; LB – lamas biológicas; D – dregs; cG – cobertura grits

Os grânulos foram colocados na estufa durante pelo menos 2h, a uma temperatura de $\pm 110^{\circ}\text{C}$. Decorrido este tempo a temperatura da estufa foi aumentada para $200\text{-}250^{\circ}\text{C}$ e os grânulos permaneceram a esta temperatura durante aproximadamente 1h.

Os grânulos secos e pré-aquecidos foram colocadas rapidamente dentro do forno, que se encontra à temperatura a que se pretende efectuar a expansão (neste caso a 1170°C). Depois de fechar a porta do forno aguardou-se que a temperatura atingisse o valor

estável. O material deve ficar dentro do forno o tempo óptimo para a expansão (cerca de 8min). Findo este tempo, é retirado com equipamento de protecção adequado.

O tratamento térmico das formulações foi realizado em forno de ciclo rápido (*Termolab*). A taxa de aquecimento usada nos testes de queima foi de 10°C/minuto.

2.3.2 Características funcionais dos agregados obtidos

Após a queima, os corpos de prova foram avaliados em função da morfologia, absorção de água, densidade aparente, granulometria, resistência à compressão, composição química e mineralógica e lixiviação.

2.3.2.1 Humidade das formulações

A humidade foi medida directamente numa balança automática (*Amb 310*), colocando uma amostra de cada formulação até secar completamente. A diferença entre o peso antes e após a secagem é a percentagem de humidade da amostra.

2.3.2.2 Composição química e mineralógica

Foi efectuada a análise química através de Fluorescência de Raios-X (FRX), a duas formulações típicas, após cozedura.

A Difracção de Raios-X (DRX) foi a técnica utilizada para a verificação das fases cristalinas formadas antes e depois do tratamento térmico. Os corpos de prova escolhidos para o ensaio foram moídos manualmente. Esta caracterização mineralógica foi efectuada às formulações de argila com 5, 10 e 20% de lamas primárias e às formulações com as mesmas percentagens de incorporação de lamas biológicas, em seco e após cozedura.

2.3.2.3 Análise térmica

O comportamento térmico foi avaliado através de análises de ATD e ATG, em formulações com 10 e 20% de lamas primárias e biológicas.

2.3.2.4 Morfologia

Para avaliar a morfologia dos corpos expandidos utilizou-se a técnica de microscopia electrónica de varrimento (microscópio *Hitachi S4100*).

2.3.2.5 Densidade aparente

A densidade dos grânulos (ρ_P) foi calculada do seguinte modo: escolheram-se 6 grânulos dos mais expandidos e pesaram-se (P). Depois colocou-se um pouco de areia no fundo de uma proveta de 250ml e transferiram-se os grânulos para a proveta, cobrindo com a restante areia (V_{total} areia = 100ml com granulometria entre 0 – 0,2mm). Bateu-se com a proveta na bancada de trabalho 20 vezes e leu-se o volume final (V_f). Aplicou-se depois a fórmula:

$$\rho_P = \frac{P}{V_f - 100} \times 1000 \left[\text{kg/m}^3 \right] \quad (2.1)$$

Este procedimento foi baseado numa instrução de trabalho respeitante ao teste de expansão da argila, efectuado no laboratório da fábrica de agregados leves.

2.3.2.6 Absorção de água

Para a determinação da absorção de água utilizou-se o método da imersão: os grânulos foram colocados num recipiente de vidro com água a ferver durante 2h e posteriormente 1h em água fria. Pesou-se depois o material húmido e a percentagem de absorção foi calculada através da fórmula:

$$\% A = \frac{MH - MS}{MS} \times 100 \quad (2.2)$$

onde:

MH – Massa do material húmido

MS – Massa do material seco

2.3.2.7 Resistência mecânica à compressão

A resistência mecânica à compressão das diferentes fracções de agregados leves é calculada no laboratório da fábrica do seguinte modo:

- Recolhe-se uma amostra de cerca de 1,25l para teste;
- Coloca-se a amostra na estufa a uma temperatura de $110 \pm 5^{\circ}\text{C}$ até massa constante (considera-se massa constante quando em pesagens sucessivas com intervalos de pelo menos 1h os valores não diferem mais do que 0,1%);
- Enche-se cuidadosamente o cilindro de aço a usar para o teste (ver Figura 2.2);
- Utiliza-se uma vara metálica para rasar o material, cuidadosamente para não existir compactação;
- Coloca-se a parte de cima do cilindro e o pistão, tendo igualmente o cuidado de não comprimir o material;
- Limpa-se a memória do indicador digital;
- Coloca-se o cilindro na prensa e ajusta-se ao centro (no caso do cilindro não caber entre o prato e a rótula da célula de carga, carregar no botão de descida do prato);
- Carrega-se no botão de subida manual de forma a que o cilindro fique ajustado entre o prato e a rótula da célula de carga;
- Carrega-se no botão de ensaio (programado para o prato subir 20mm durante 100seg.);
- Efectua-se a leitura da força exercida sobre o material – F (daN) – no indicador digital.

A resistência do material – R (MPa) – é calculada pela seguinte fórmula:

$$R(\text{MPa}) = \frac{F}{1002,9} \quad (2.3)$$

A Figura 2.2 representa o cilindro e o pistão a utilizar na determinação da resistência dos agregados à compressão:

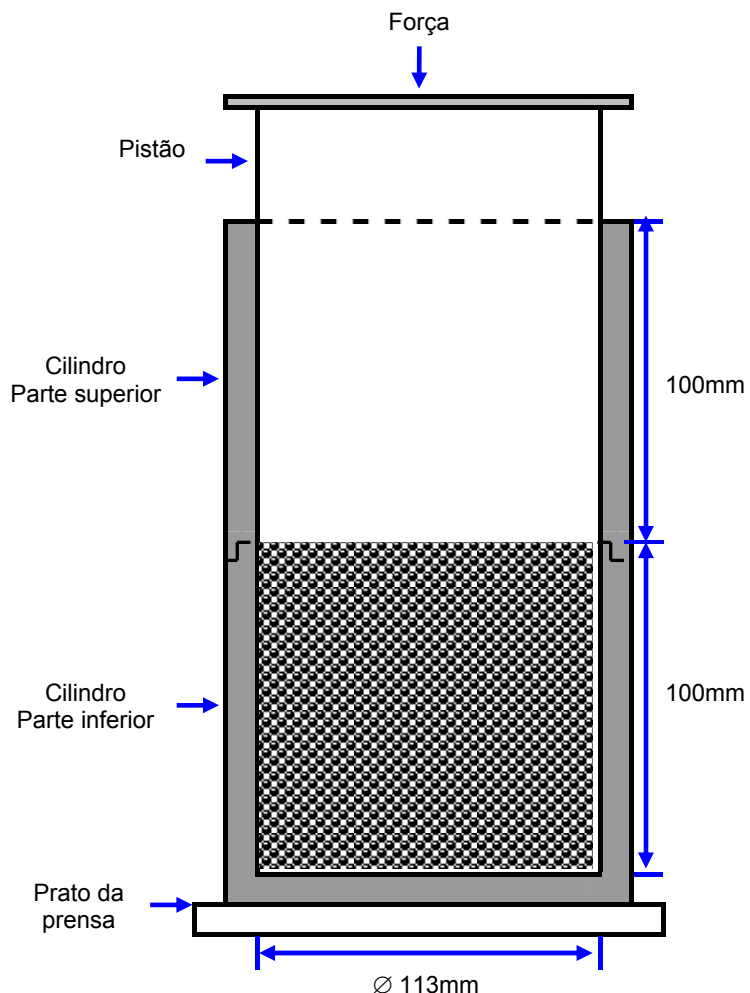


Figura 2.2 – Cilindro e pistão para determinar a resistência à compressão

Este método de cálculo foi utilizado para determinar a resistência mecânica à compressão dos agregados leves obtidos nos ensaios industriais.

Em termos laboratoriais, os ensaios de carga de ruptura à compressão foram efectuados numa máquina de ensaios universal *Shimadzu Autograph AG-25TA* (ver Figura 2.3), tendo sido testados individualmente os agregados leves obtidos.

Estes testes consistiram numa compressão simples, à taxa de compressão de 0,5mm/min com uma carga constante de 1kN.

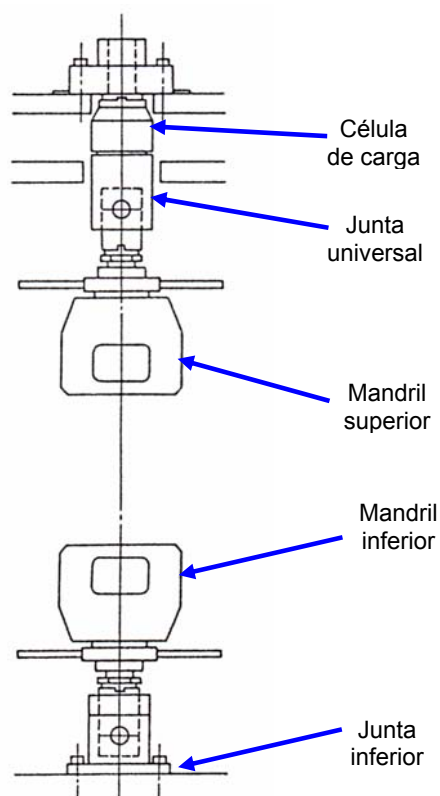


Figura 2.3 – Dispositivo para testes de compressão (máquina de ensaios universal)

2.3.2.8 Distribuição granulométrica

Após a expansão dos agregados, a distribuição granulométrica foi determinada através de uma série de peneiros com malhas de 20, 16, 14, 12,5, 11,2, 10, 6,3 e 2mm. A massa retida em cada peneiro foi pesada e calculou-se a fracção mássica (%).

2.3.2.9 Ensaios de lixiviação

Os ensaios de lixiviação são importantes para avaliar impactes ambientais adversos, associados com a reutilização de resíduos [24].

A contaminação por lixiviação ocorre quando a água da chuva, de irrigação ou subterrânea, ao percolar o solo, arrasta consigo substâncias dissolvidas que poderão ter como destino final o lençol freático ou os aquíferos profundos [81].

Uma vez que os agregados podem estar em contacto com estas águas em algumas das suas aplicações e, os resíduos neles incorporados contêm substâncias solúveis em água, foram efectuados ensaios de lixiviação para determinar a possibilidade de contaminação por este fenómeno.

Os ensaios de lixiviação foram realizados em todas as formulações efectuadas em laboratório e nos agregados produzidos em fábrica com incorporação de 5% de lamas biológicas. Os parâmetros analisados foram o pH, a condutividade e o teor de cloretos e sulfatos.

2.3.3 Efeito da secagem prévia das lamas

Uma vez que as lamas estão ao ar livre, embora cobertas, é importante avaliar a perda de humidade ao longo do tempo. Por outro lado, há necessidade de conhecer as alterações significativas no processo de incorporação das lamas com a argila para a produção de agregados leves.

As lamas foram secas ao ar livre em tabuleiros e debaixo de uma cobertura. Os tabuleiros foram pesados ao longo de vários dias e a perda de água foi calculada pela fórmula:

$$\% H = \frac{MH - MS}{MH} \times 100 \quad (2.4)$$

onde:

MH – Massa do material húmido

MS – Massa do material seco

Foram efectuadas quatro formulações com lamas após secagem ao ar livre, apresentadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Formulações estudadas com lamas secas

<i>Formulações</i>	<i>Lamas primárias</i>	<i>Lamas biológicas</i>	<i>Dregs</i>	<i>Grits</i>	<i>Argila</i>
P ₃ (10 LP)	10%	-	-	-	90%
P ₈ (20 LB)	-	20%	-	-	80%
P ₁₆ (10 LP + cG)	10%	-	-	cob.	90%
P ₂₀ (20 LB + cG)	-	20%	-	cob.	80%

A humidade, a densidade após cozedura e a distribuição granulométrica foram determinadas de modo idêntico às formulações com lamas tal e qual.

2.3.4 Cobertura exterior com dregs e grits

Para avaliar as propriedades dos dregs e grits, foram polvilhadas várias amostras de agregados (provenientes do laboratório da fábrica de agregados leves) com estes resíduos, previamente secos em estufa a 110°C e moídos. Em seguida, as amostras foram colocadas num forno até 1170°C, permanecendo a esta temperatura cerca de 8 minutos. Depois de arrefecidas as amostras foram pesadas e fez-se o teste de absorção de água.

2.4 Ensaios industriais

A nível industrial foi testada a incorporação de resíduos de lama biológica (5 e 10%) na produção de agregados leves de argila expandida.

Estes ensaios de incorporação foram acompanhados de monitorização dos impactos técnicos e ambientais relativamente ao processo normal de produção.

2.4.1 Processamento e formulações ensaiadas

A lama biológica foi incorporada antes do misturador, com o objectivo de fazer uma mistura o mais homogénea possível com a argila. O ensaio seguiu todas as etapas normais do processo de produção dos agregados leves, descritas no capítulo 1. O óleo mineral foi adicionado numa percentagem de 0,2 a 0,8%.

As formulações monitorizadas foram:

Tabela 2.3 – Formulações monitorizadas nos testes industriais

<i>Argila</i>	<i>Lamas biológicas</i>	<i>Óleo mineral</i>
99,0%	0%	1%
94,2%-94,7%	5%	0,3-0,8%
89,8%	10%	0,2%

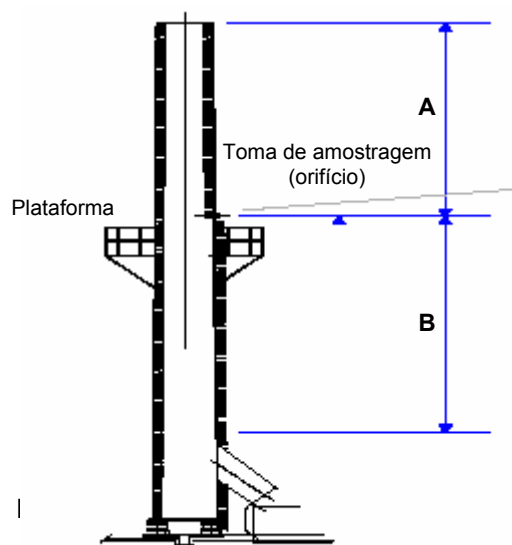
2.4.2 Características dos agregados obtidos

Os agregados produzidos com incorporação de lama foram analisados do mesmo modo que os agregados produzidos normalmente, em termos de volume de produção, densidade aparente e resistência à compressão.

2.4.3 Caracterização dos efluentes gasosos

Durante os ensaios industriais foram realizadas monitorizações dos efluentes gasosos provenientes da chaminé do forno rotativo, com o objectivo de as comparar com as emissões típicas da produção normal de agregados leves. Pretendeu-se assim analisar o impacto ambiental desta adição de resíduos.

A toma de amostragem localizou-se a uma distância A = 10m e B = 20m. O diâmetro da chaminé é de 2m.



Os parâmetros analisados foram:

Tabela 2.4 – Parâmetros monitorizados e documentos de referência

<i>Parâmetros monitorizados</i>	<i>Documentos de Referência</i>
Seleção da secção de amostragem	EPA 1
Medição da velocidade e caudal	EPA 2
Determinação da fracção de humidade	EPA 4
Teor em Partículas	EPA 5
Dióxido de enxofre (SO ₂)	EPA 8
Óxidos de azoto (NO _x), expressos em NO ₂	Instrumental
Monóxido de carbono (CO)	Instrumental
Compostos orgânicos, expressos em carbono total	Recolha e análise por FID
Compostos inorgânicos fluorados, expressos em F ⁻	EPA 13 b
Compostos inorgânicos clorados, expressos em Cl ⁻	EN 1911-1/2
Metais Pesados – As, Pb, Cd, Cu, Co, Cr, Ni, Zn, Hg	EPA 29
H ₂ S	EPA 11

O equipamento utilizado para a amostragem isocinética de Partículas, Fluoretos, Cloretos, Metais Pesados e amostragem de SO₂ foi um Sistema *Isotack Basic 1*. Para a determinação da massa molar do efluente (O₂, CO, CO₂) e NO_x utilizou-se um analisador de gases *Testo 350 XL*.

Resultados e Discussão

3. Resultados e Discussão

3.1 Caracterização das matérias-primas

3.1.1 Resíduos da indústria de pasta e papel

3.1.1.1 Composição química

Os resíduos da indústria da celulose são misturas complexas, incluindo metais, não metais, compostos orgânicos e fibra celulósica. Na Tabela 3.1 apresentam-se os valores obtidos para os parâmetros analisados nos diferentes resíduos:

Tabela 3.1 – Composição química dos resíduos de lamas, dregs e grits

<i>Parâmetros</i>	<i>Lamas primárias</i>	<i>Lamas biológicas</i>	<i>Dregs</i>	<i>Grits</i>
Humidade (% peso bruto)	63,2	85,9	46,8	9,8
Carbono total (C)	30,4	46,2	13,5	10,6
Sólidos totais ($105 \pm 3^{\circ}\text{C}$) (% peso bruto)	36,8	14,1	53,2	90,2
Sólidos totais fixos ($550 \pm 25^{\circ}\text{C}$) (% dos sólidos totais)	57,7	17,2	93,4	100,0
Sólidos totais voláteis ($550 \pm 25^{\circ}\text{C}$) (% dos sólidos totais)	42,3	82,8	6,6	0,0
Valor neutralizante (CO_3^{2-}) (% resíduo seco)	31,7	3,1	56,8	60,2
Fibra (% resíduo seco)	58,2	-	-	-

Tabela 3.1 (cont.) – Composição química dos resíduos de lamas, dregs e grits

<i>Metais</i> (% resíduo seco)	<i>Lamas</i> <i>primárias</i>	<i>Lamas</i> <i>biológicas</i>	<i>Dregs</i>	<i>Grits</i>
Cálcio (Ca)	13,5	3,9	29,9	34,8
Magnésio (Mg)	0,26	0,21	1,44	0,24
Sódio (Na)	0,61	0,77	1,7	2,3
Potássio (K)	0,09	0,28	0,08	0,13
Ferro (Fe)	0,19	0,43	0,14	0,04
Alumínio (Al)	0,28	0,79	0,20	0,08
Manganês (Mn)	0,04	0,02	0,22	0,003
<i>Metais pesados</i> (mg/Kg resíduo seco)				
Níquel (Ni)	10,5	31,3	27,2	< 5,0 LQ
Cobre (Cu)	13,5	27,3	40,8	< 4,0 LQ
Chumbo (Pb)	< 10,0 LQ	22,3	< 10,0 LQ	< 10,0 LQ
Zinco (Zn)	35,7	71,4	43,1	< 4,0 LQ
Cádmio (Cd)	1,0	5,6	1,6	< 1,0 LQ
Mercúrio (Hg)	0,12	0,32	0,11	0,08
Crômio (Cr)	17,0	34,1	10,2	< 5,0 LQ
Cobalto (Co)	1,4	3,1	2,2	< 1,0 LQ

LQ – Limite de Quantificação

Analisando os resultados obtidos, verifica-se que as lamas apresentam uma elevada percentagem de humidade, sobretudo as lamas biológicas. Os resíduos de dregs e grits diferem bastante neste parâmetro, apresentando os dregs uma percentagem de humidade mais do que quatro vezes superior à dos grits.

Para além da baixa humidade, os resíduos de grits não contêm sólidos voláteis, enquanto que as lamas biológicas são constituídas em grande percentagem por matéria orgânica volátil proveniente da matéria orgânica “carbonácea” e outros elementos como o azoto e o fósforo. Os sólidos voláteis são responsáveis pelo odor característico destes resíduos. Nas lamas primárias, o valor neutralizante contribui em grande parte para a percentagem de sólidos totais fixos e estas lamas são as únicas que contêm fibra.

Os dregs, provenientes do clarificador de licor verde, são constituídos por carbonatos de cálcio e sódio, daí apresentarem um teor mais elevado destes metais, nomeadamente de cálcio. Os grits apresentam também elevado teor deste último elemento, uma vez que resultam das impurezas da cal (CaO) retiradas do fundo do apagador de cal. A percentagem de sódio é também significativa mas muito mais baixa do que a de cálcio

porque as impurezas de cal são lavadas, a fim de minimizar as perdas de sódio, antes de serem descarregadas para o exterior.

No que diz respeito ao teor em metais potencialmente tóxicos, estes encontram-se em quantidades vestigiais, com predomínio do zinco, cobre, crómio e níquel. Os níveis de metais pesados obtidos nos vários resíduos foram sempre inferiores aos valores limite referidos na legislação (ver Tabelas 1.4 e 1.6).

3.1.1.2 Composição mineralógica

Nas Figuras 3.1 a 3.4 é apresentada a caracterização mineralógica efectuada a cada um dos resíduos secos, obtida por Difracção de Raios-X (DRX).

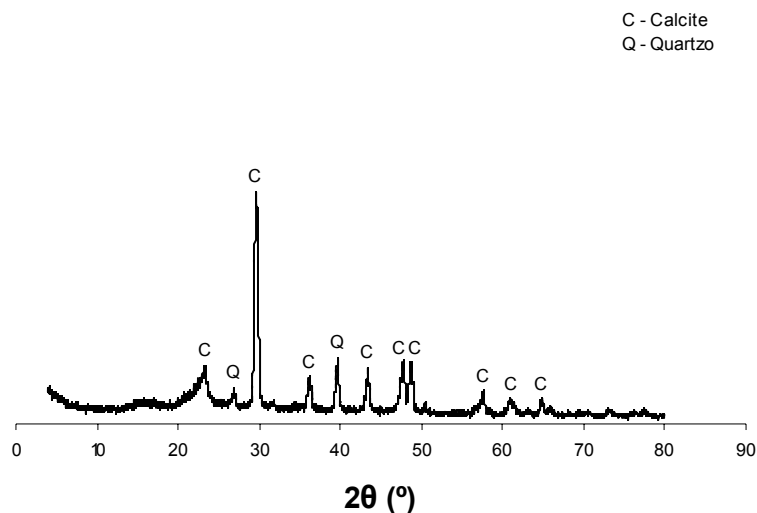


Figura 3.1 – Difractograma da lama primária seca

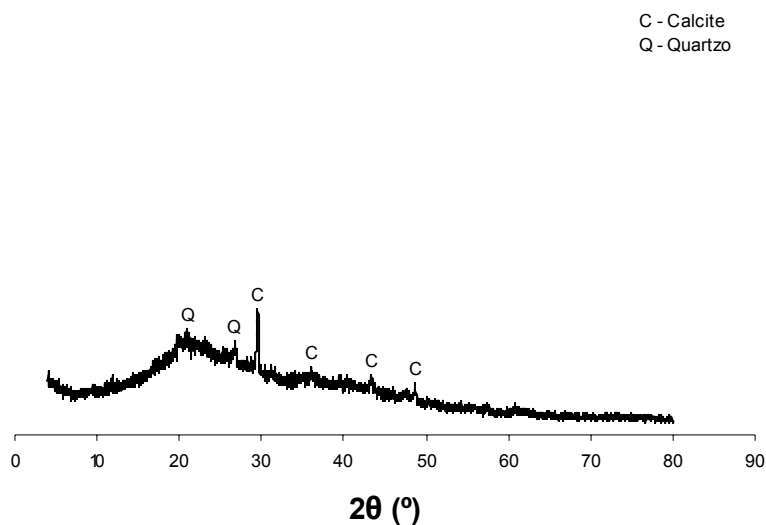


Figura 3.2 – Difractograma da lama biológica seca

Nos difractogramas das Figuras 3.1 e 3.2 pode observar-se que as fases mineralógicas predominantes são a calcite (CaCO_3) e o quartzo (SiO_2) e que as lamas primárias apresentam um índice de cristalinidade superior ao das lamas biológicas.

Devido aos vários constituintes da lama biológica sem tratamento térmico, em especial a elevada quantidade de matéria orgânica, o difractograma da Figura 3.2 apresenta um aspecto semelhante ao obtido para um material amorfo, não permitindo uma identificação muito clara das fases cristalinas.

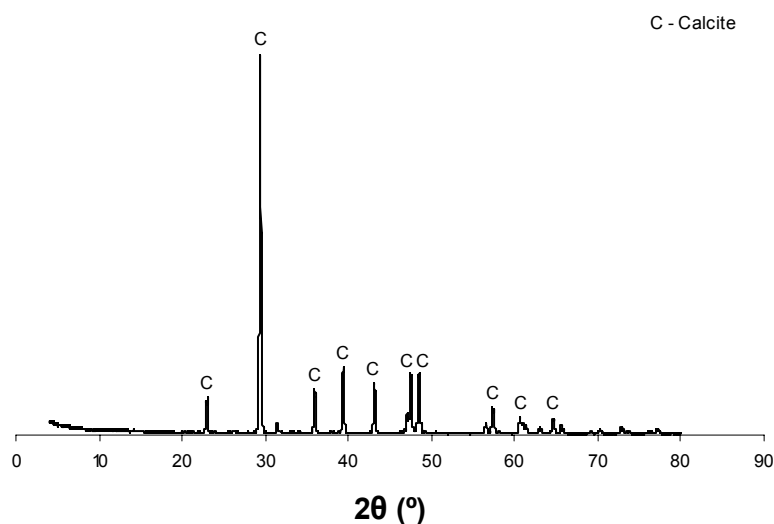


Figura 3.3 – Difractograma dos dregs secos

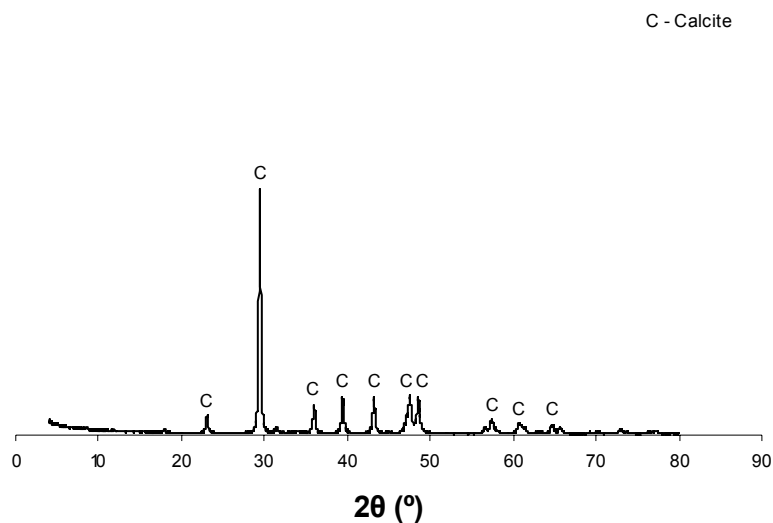


Figura 3.4 – Difractograma dos grits secos

Nos difractogramas dos resíduos de dregs e grits (Figuras 3.3 e 3.4), a fase mineralógica encontrada foi a calcite (CaCO_3), em concordância com a elevada quantidade de cálcio presente nestes resíduos. A composição química é análoga nos dois tipos de resíduos, pelo que as fases mineralógicas são também idênticas, variando apenas na intensidade dos picos. Relativamente a esta última propriedade, os difractogramas da lama primária e biológica e os difractogramas dos dregs e grits estão representados na mesma escala de intensidade entre si, sendo a escala dos dois últimos resíduos três a quatro vezes superior à das lamas.

3.1.1.3 Análise térmica

As curvas de análise térmica diferencial e gravimétrica (ATD e ATG) das lamas primárias e biológicas são apresentadas nas Figuras 3.5 e 3.6, respectivamente.

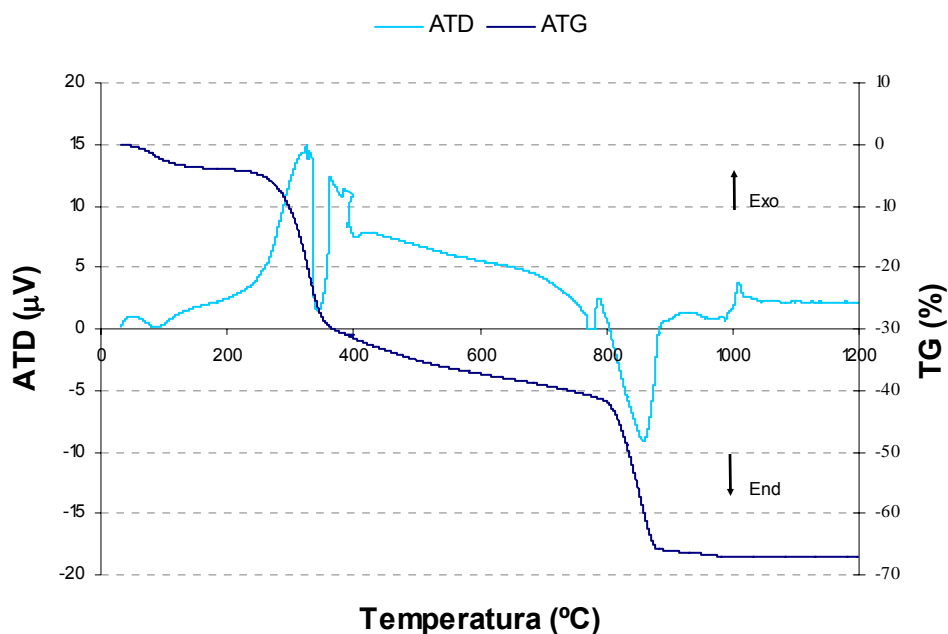


Figura 3.5 – *Curvas de análise térmica (ATD/TG) da lama primária*

Pela análise da Figura 3.5, observam-se duas reacções principais durante o aquecimento da amostra. A primeira, uma banda exotérmica ampla entre 200 e 400°C, acompanhada por uma perda de peso (curva de ATG) devido à queima de matéria orgânica. Esta reacção é violenta e pode resultar da queima das fibras celulósicas. A segunda reacção ocorre entre 800 e 900°C com um pico endotérmico devido à decomposição de carbonatos (calcite) presentes na amostra e é igualmente acompanhada por uma perda de peso na curva de ATG.

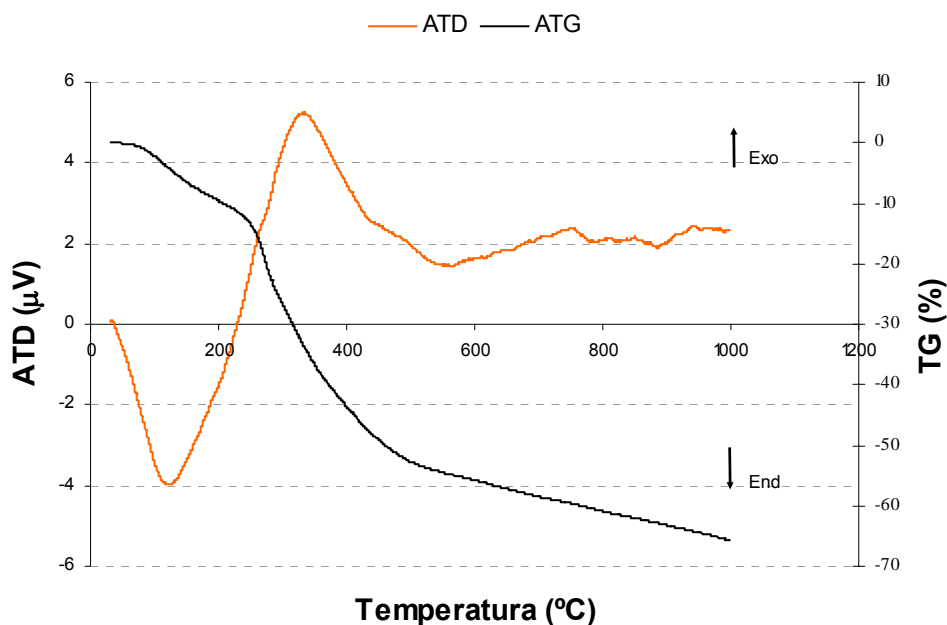


Figura 3.6 – *Curvas de análise térmica (ATD/TG) da lama biológica*

No caso das lamas biológicas, observa-se um comportamento diferente, destacando-se a banda endotérmica centrada nos 180°C que se deve à saída de água contida nas lamas. Embora a amostra tenha sido submetida a secagem, as lamas têm grande capacidade de retenção de água, o que justifica este pico. Além disso, a secagem prévia foi efectuada a 110°C.

Ocorre também, em seguida, um pico exotérmico entre 200 e 400°C devido à queima de matéria orgânica. Esta queima começa a ser mais pronunciada a partir de 260°C. Estas duas bandas constituem a parte significativa de perda de peso verificada pela curva de ATG. O carácter mais amorfo destas lamas é presente no traçado posterior da curva de ATD.

3.1.1.4 Distribuição granulométrica

Nas Figuras 3.7 e 3.8 apresentam-se curvas de distribuição volumétrica do tamanho de partículas dos resíduos da indústria da celulose. Os grits, como se referiu no procedimento experimental, foram previamente moídos num moinho de maxilas e seguidamente num de martelos.

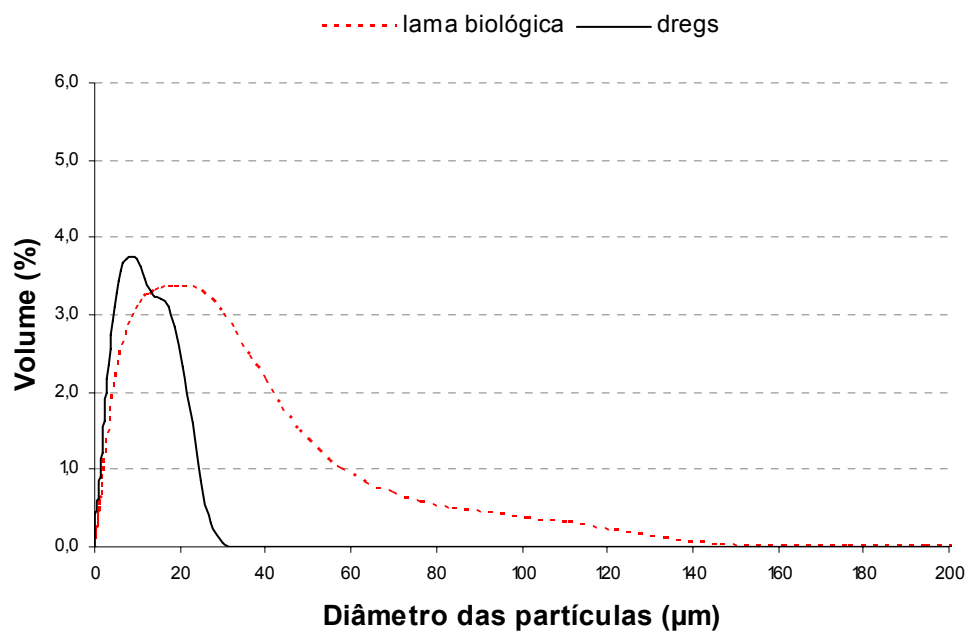


Figura 3.7 – Distribuição granulométrica dos dregs e da lama biológica

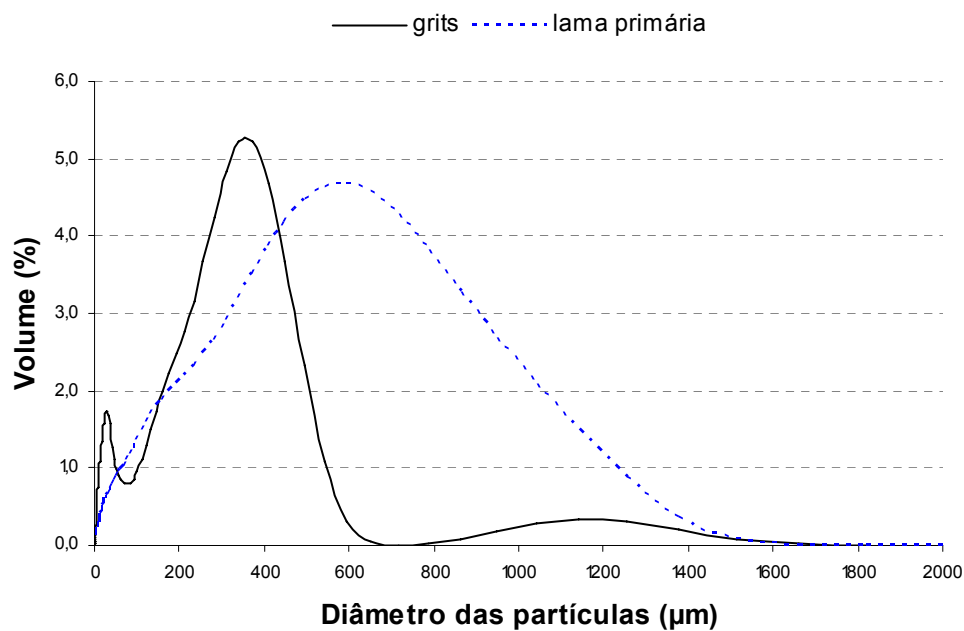


Figura 3.8 – Distribuição granulométrica dos grits e da lama primária

Todas as partículas de dregs apresentam um diâmetro inferior a 35μm. No caso dos grits e, após moagem, 0,65% das partículas estão acima de 2mm, 35,05% entre 500μm e

2mm e 64,30% abaixo de 500µm. A distribuição granulométrica mostra ainda um volume razoável acima de 500µm devido à aglomeração das partículas que poderá ter resultado do contacto com a água usada para efectuar a análise.

3.1.2 Argila

Sobre a componente argilosa que constitui a matriz dos agregados leves, foram efectuados alguns ensaios de caracterização básicos que se apresentam a seguir [82-89].

3.1.2.1 Composição química

A análise química semi-quantitativa foi realizada utilizando-se a técnica de Fluorescência de Raios-X (FRX). Na Tabela 3.2 apresentam-se os principais constituintes da argila, expressos como óxidos.

Tabela 3.2 – Análise química da argila seca

<i>Parâmetro analítico (%)</i>	<i>Valor obtido</i>
Perda ao Rubro	8,8
SiO ₂	54
Al ₂ O ₃	19
Fe ₂ O ₃	7,4
CaO	1,6
MgO	3,9
Na ₂ O	< 0,5
K ₂ O	4,2
TiO ₂	0,86
MnO	< 0,3
P ₂ O ₅	< 0,5
F ⁻	0,135

A argila é constituída essencialmente por sílica e óxidos de alumínio e de ferro. Os óxidos de potássio, magnésio e cálcio também estão presentes em quantidade considerável.

3.1.2.2 Composição mineralógica

A Figura 3.9 mostra a caracterização mineralógica da argila, efectuada por DRX, seca e após cozedura a 1170°C.

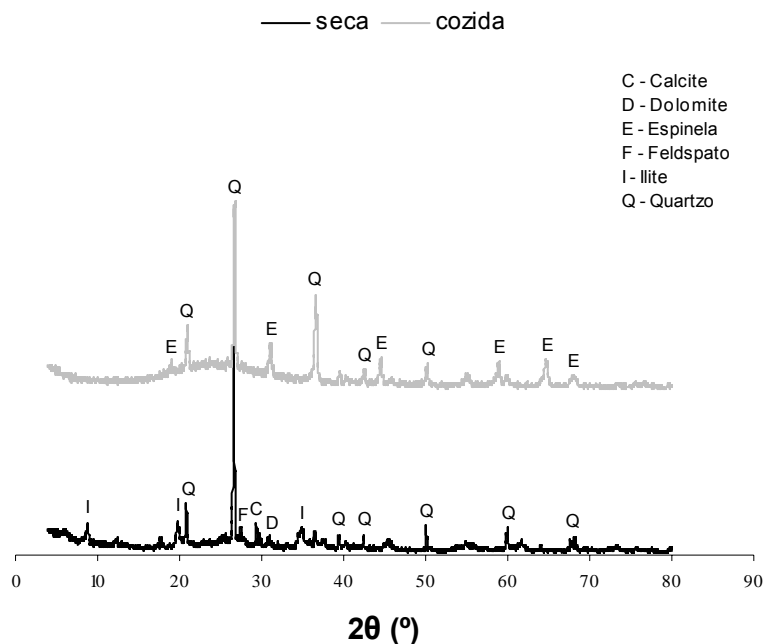


Figura 3.9 – Difractograma da argila seca e cozida

Os componentes cristalinos da argila seca são o quartzo (SiO_2) e a ilite ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$), sendo o primeiro maioritário. A análise mineralógica mostra também um pico de calcite (CaCO_3), dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) e um de feldspato (KAlSi_3O_8).

Após calcinação, o quartzo continua a representar a fase cristalina mais intensa, aparecendo agora outra fase que foi identificada como sendo uma espinela de magnésio e alumínio (JCPDS n.º 86-095). Note-se que na fase final do processamento dos agregados leves é injectada dolomite sobre a superfície dos grânulos, ainda dentro do forno, o que pode conduzir à formação de novas fases. Um composto que normalmente se forma em meios argilosos acima dos 950-970°C é a mulite. Contudo, nestes materiais não se detectou tal fase o que pode ser devido à fraca cristalinidade da mulite eventualmente formada, o que é confirmado pela presença da banda de amorficidade característica na linha de base do DRX (Figura 3.9 amostra cozida) entre os 15 e 35° (2θ).

3.1.2.3 *Análise térmica*

A Figura 3.10 apresenta a curva de ATD da argila, onde se observa um pico endotérmico entre 100 e 200°C que corresponde à perda de água adsorvida pela argila. Entre os 200 e os 300°C começa a oxidação da matéria orgânica existente. Esta taxa de oxidação depende da natureza da matéria orgânica, do teor de oxigénio disponível, da facilidade de penetração do oxigénio através da massa de argila até à matéria orgânica e da temperatura [12]. Entre 500 e 600°C ocorre saída de água estrutural.

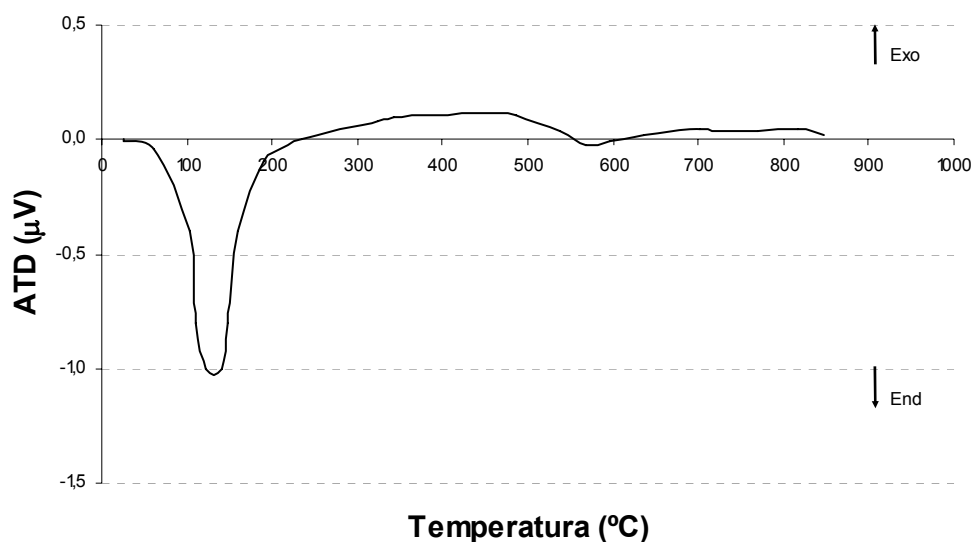


Figura 3.10 – Curva da análise térmica (ATD) da argila

A Figura 3.11 apresenta as propriedades de retracção linear, módulo de ruptura e absorção de água, obtidas após cozedura da argila a 900, 1000 e 1100°C.

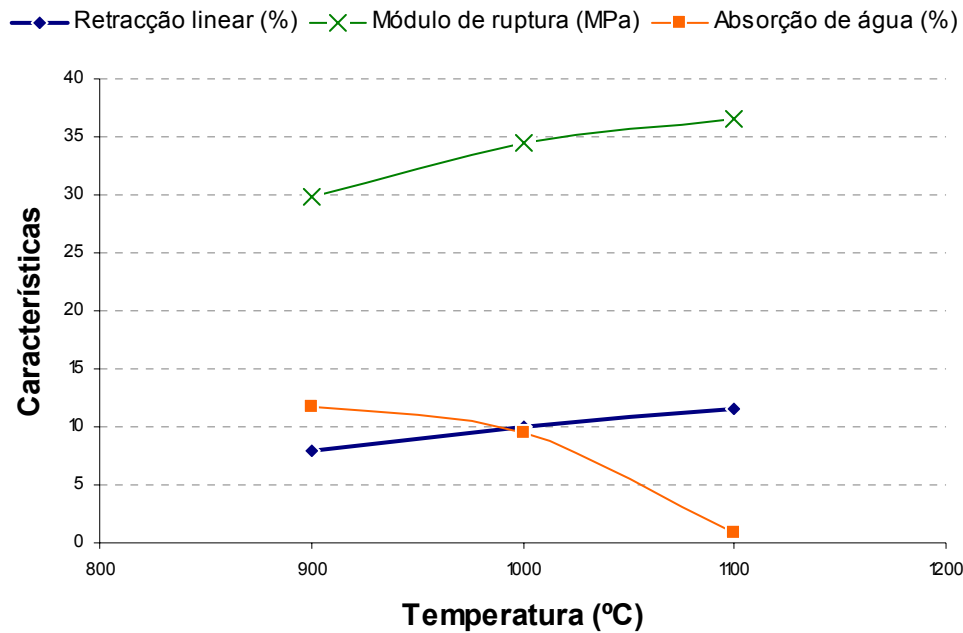


Figura 3.11 – *Propriedades da argila após cozedura a 900, 1000 e 1100°C*

Analisando a Figura 3.11 conclui-se que tanto a retracção linear como o módulo de ruptura aumentam com a subida da temperatura. A absorção de água diminui para temperaturas superiores e apresenta uma queda acentuada entre 1000 e 1100°C onde apresenta um valor quase nulo. Este comportamento significa que a zona de maturação do material está próxima de 1100°C.

As Figuras 3.12 a 3.14 mostram imagens dos provetes de argila após cozedura, notando-se claramente sinais de “coração negro” nas amostras cozidas a 1100°C, de novo coerente com a mencionada maturação.



Figura 3.12 – *Provetes de argila após cozedura a 900°C*



Figura 3.13 – *Provetes de argila após cozedura a 1000°C*

“Coração negro”



Figura 3.14 – *Provetes de argila após cozedura a 1100°C*

Neste fenómeno existe uma sobrecozedura local da argila. O ferro é reduzido passando da forma iónica Fe^{3+} para a forma Fe^{2+} , o que corresponde a uma passagem da cor laranja da argila para a cor castanho escuro. Este efeito ocorre também no processo de produção dos agregados leves de argila expandida, sendo vantajoso por envolver libertação de oxigénio numa fase tardia.

3.1.2.4 Distribuição granulométrica

A análise granulométrica da argila, encontra-se representada na Figura 3.15 e mostra um sistema de natureza coloidal com alguma tendência para aglomeração, patente na cauda verificada para os diâmetros superiores.

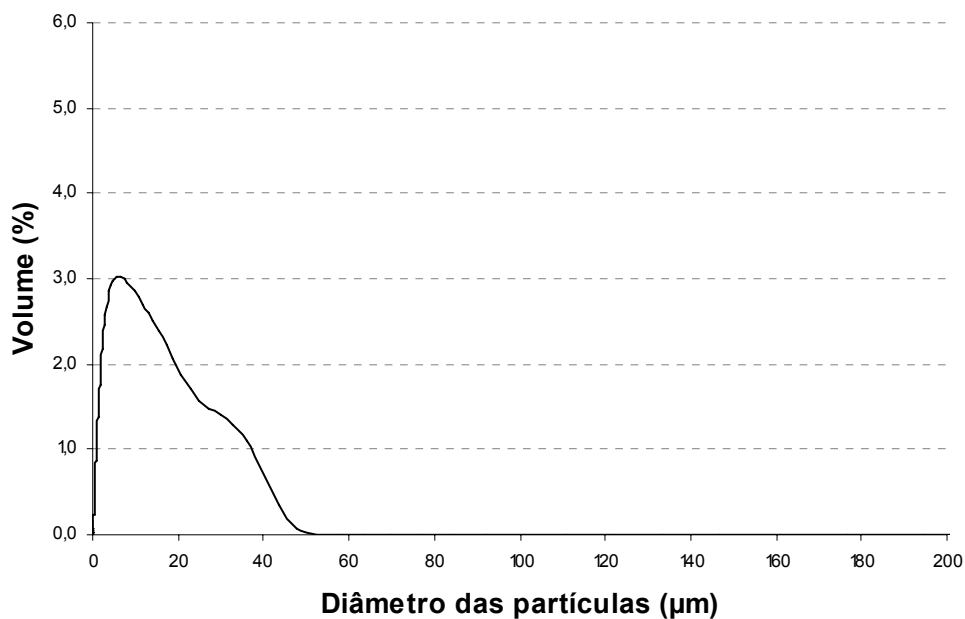


Figura 3.15 – Distribuição granulométrica da argila

Resumindo os ensaios de caracterização dos resíduos da indústria da celulose e do material argiloso para agregados leves, tem-se:

- lamas biológicas, provenientes dos sedimentadores secundários da ETAR industrial, com elevada percentagem de humidade e matéria orgânica volátil;
- lamas primárias, provenientes dos sedimentadores primários da ETAR industrial, com elevado teor de humidade (embora menor do que nas lamas biológicas) e fibras celulósicas;
- dregs, provenientes do clarificador de licor verde, com elevado teor de cálcio e baixa percentagem de sólidos voláteis;
- grits, provenientes do apagador de cal, com elevado teor de cálcio, pouca humidade e sem sólidos voláteis;
- argila com constituição química, mineralógica e distribuição granulométrica típicas da indústria da cerâmica de construção.

3.2 Produção e caracterização dos agregados leves

Os estudos de incorporação dos resíduos da indústria da celulose em matrizes argilosas envolveram a elaboração e caracterização de formulações com quantidades variáveis de

lamas primárias (5-30%; P_2 - P_5), lamas biológicas (5-40%; P_6 - P_{10}) e misturas destas lamas com 5% de dregs (P_{11} - P_{14}). Os grits não foram introduzidos no interior da matriz cerâmica mas utilizados como cobertura dos agregados, como foi referido no procedimento experimental. Assim, algumas das formulações anteriores foram repetidas mas com cobertura de grits (P_{15} - P_{26}). A composição P_1 é constituída apenas pelo material argiloso da matriz, funcionando como referência para as outras formulações.

Em seguida irão ser discutidas as propriedades físico-químicas das formulações estudadas e dos agregados leves obtidos pela queima destas. Os agregados foram analisados em termos de composição química e mineralógica, morfologia, densidade aparente, absorção de água, resistência à compressão, granulometria e lixiviação.

3.2.1 Preparação dos corpos de prova

Os corpos de prova foram preparados após homogeneização das misturas, fazendo pequenas esferas manualmente com massa entre 2,3 e 2,5g. As formulações com cobertura de grits apresentam uma cor esbranquiçada devido ao pó branco dos grits com que foram polvilhados (ver Figura 3.16(b)).

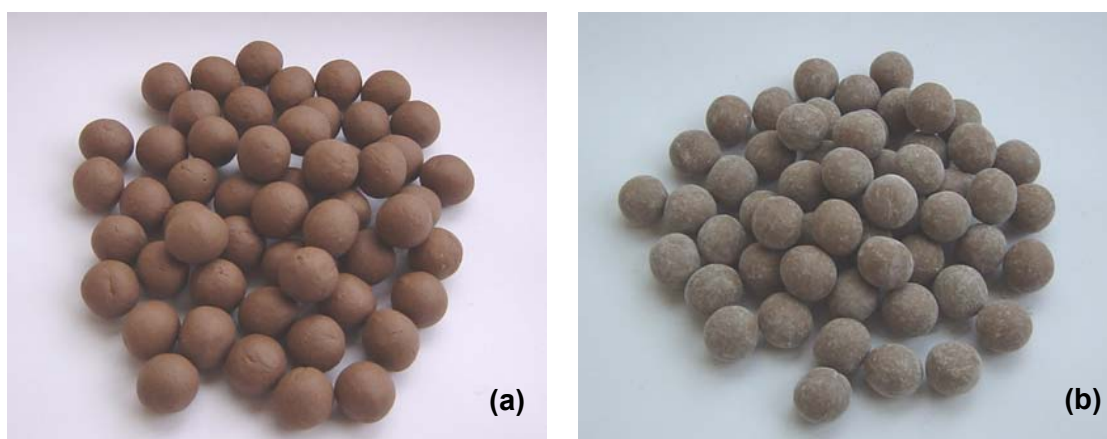


Figura 3.16 – Corpos de prova antes da queima. (a) formulações sem cobertura de grits; (b) formulações com cobertura de grits

A homogeneização das formulações foi feita com o auxílio de uma pequena extrusora manual, fazendo passar o material várias vezes até ficar completamente misturado.

As formulações com lamas primárias revelaram-se difíceis de misturar, devido à presença de fibras celulósicas. Por isso, não foi possível obter agregados tão homogêneos como os processados com outros resíduos.

3.2.2 Humidade das formulações

A Figura 3.17 mostra a variação da humidade das formulações de agregados leves após a incorporação de lamas primárias e biológicas.

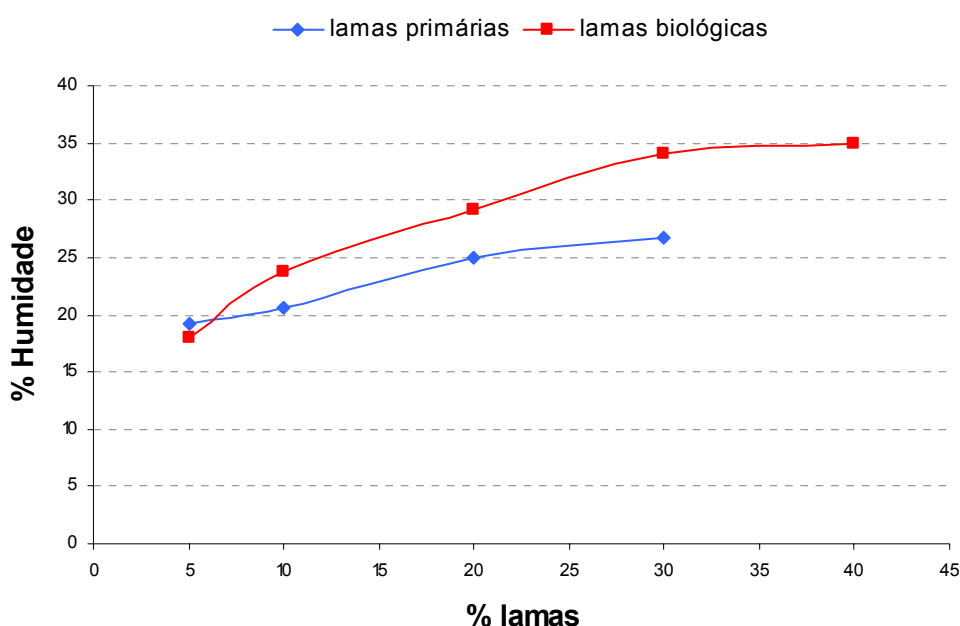


Figura 3.17 – *Humidade das formulações contendo lamas primárias e biológicas*

Como seria de esperar, verifica-se que à medida que aumenta a percentagem de incorporação de lamas, aumenta também a humidade das formulações. Esta tendência é mais significativa nas formulações com lamas biológicas, uma vez que estas possuem uma percentagem de humidade superior (86%) em relação às lamas primárias (63%).

A humidade é um factor essencial para obter a consistência plástica indispensável à extrusão dos corpos de prova. Porém, um excesso de água revela-se inconveniente, pois provoca flutuações na temperatura do forno rotativo e a possibilidade de afectar o processo de expansão. Por esta razão, a incorporação de lamas nas formulações para

agregados leves tem de ser feita com algum cuidado quando se trata de ensaios a nível industrial.

3.2.3 Composição química e mineralógica

3.2.3.1 Composição química

Na Tabela 3.3 apresentam-se os resultados da análise química por FRX efectuada a duas formulações típicas (10 LP e 20 LB), após cozedura.

Tabela 3.3 – Composição química das formulações P_3 e P_8 , obtida por FRX

Parâmetro analítico	Teor (%)	
	P_3 (10 LP)	P_8 (20 LB)
Na ₂ O	0,42	0,43
MgO	5,00	4,18
Al ₂ O ₃	19,2	18,9
SiO ₂	47,8	47,5
P ₂ O ₅	0,12	0,14
SO ₄	0,87	0,58
K ₂ O	5,14	4,58
CaO	6,68	10,1
TiO ₂	1,31	1,29
Mn	0,27	0,26
Fe ₂ O ₃	13,0	11,8
Rb	0,05	0,04
Sr	0,02	0,01
Zr	0,05	0,03
Ba	0,04	0,02

Os agregados leves formulados são constituídos principalmente por sílica e óxidos de alumínio e de ferro. Verifica-se ainda um considerável teor em óxidos de cálcio, potássio e magnésio. A análise química é muito semelhante à obtida para a matriz argilosa, o que significa que a incorporação das lamas não teve grande influência na composição química das formulações, tal como era de esperar.

3.2.3.2 Composição mineralógica

Formulações com lamas primárias

Tal como nos difractogramas individuais das lamas e da argila, os agregados leves obtidos com incorporação de lamas são constituídos por fases cristalinas e amorfas. Nas Figuras 3.18 e 3.19 é apresentada a caracterização mineralógica efectuada às formulações de argila com 5, 10 e 20% de lamas primárias incorporadas secas e após cozedura.

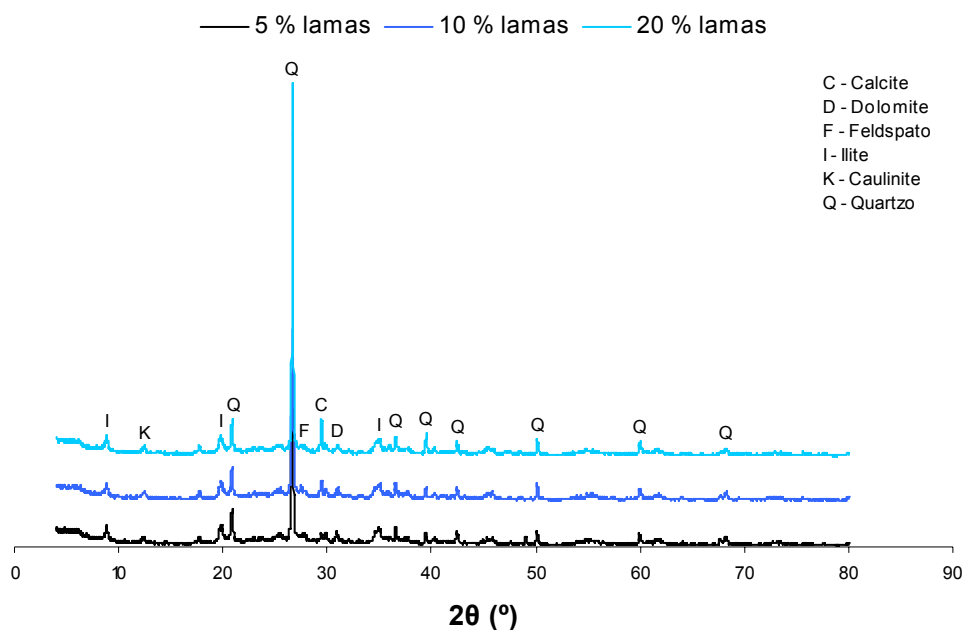


Figura 3.18 – Difractograma das formulações de argila com lamas primárias após secagem

Após secagem, as formulações contendo lamas primárias, apresentam como fases cristalinas maioritárias a ilite ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$) e o quartzo (SiO_2), como se pode ver na Figura 3.18.

Outras fases cristalinas visíveis são a caulinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), um feldspato (KAlSi_3O_8), a calcite (CaCO_3) e a dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$).

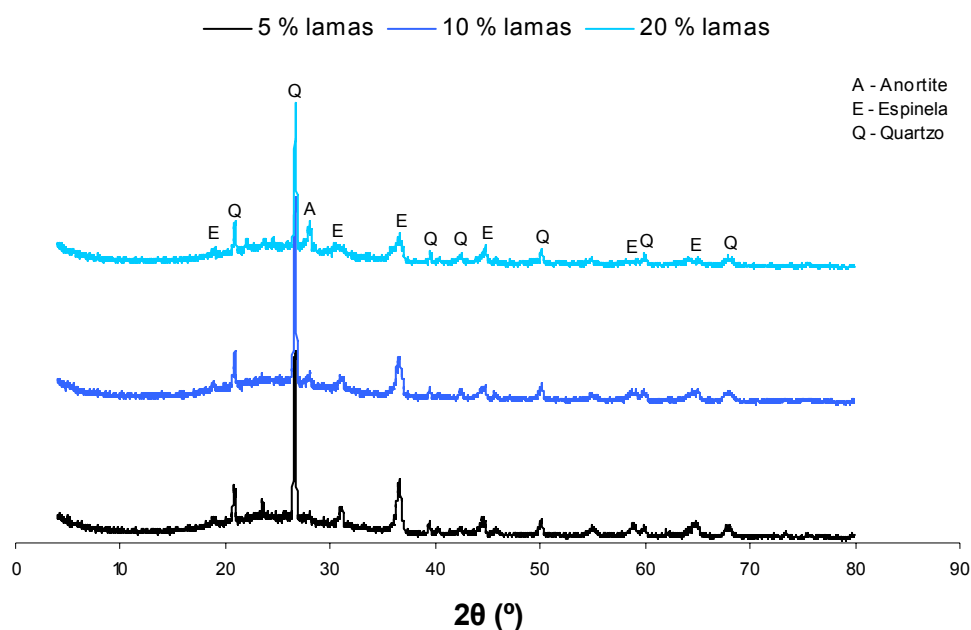


Figura 3.19 – Difractograma das formulações de argila com lamelas primárias após cozedura

Após cozedura, as formulações contendo lamelas primárias, apresentam como fases cristalinas principais o quartzo (SiO_2), a anortite $(\text{Ca,Na})(\text{Si,Al})_4\text{O}_8$ (JCPDS n.º 41-1486) e uma espinela de magnésio e alumínio, já referenciada no DRX da argila cozida (Figura 3.9). Note-se que o valor do pico de intensidade máxima da anortite aumenta com o teor de lamelas, o que faz sentido uma vez que as lamelas contêm bastante cálcio.

Formulações com lamelas biológicas

À semelhança do caso anterior, apresenta-se nas Figuras 3.20 e 3.21, a caracterização mineralógica das formulações de argila com 5, 10 e 20% de lamelas biológicas após secagem e cozedura.

De acordo com o difractograma da Figura 3.20, os constituintes maioritários das formulações contendo lamelas biológicas após secagem são ilite $(\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2)$ e quartzo (SiO_2). Outras fases cristalinas visíveis são caulinite $(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4)$, feldspato $(\text{KAlSi}_3\text{O}_8)$, calcite (CaCO_3) e dolomite $(\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2)$.

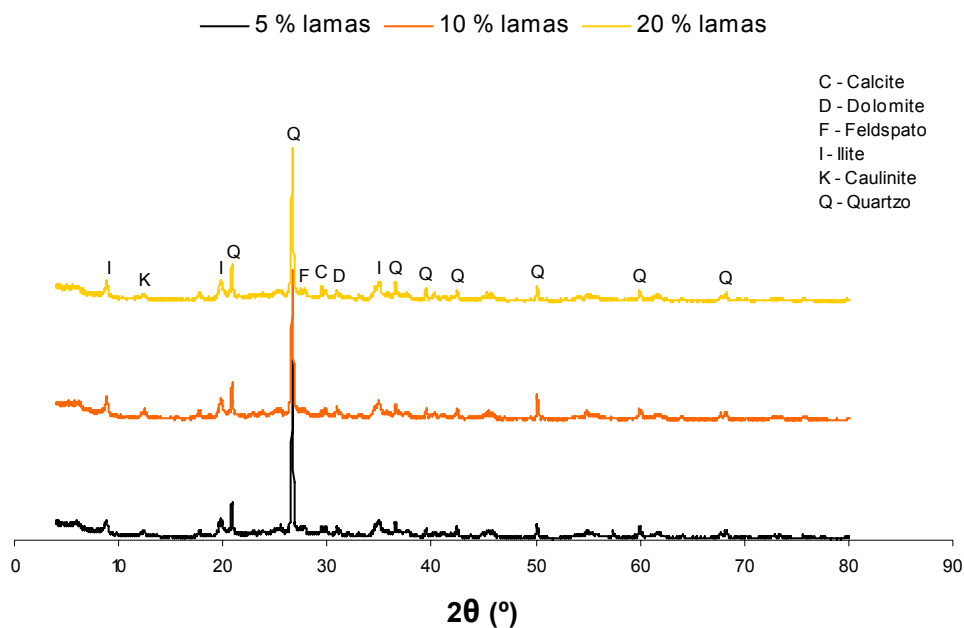


Figura 3.20 – Difractograma das formulações de argila com lamas biológicas após secagem

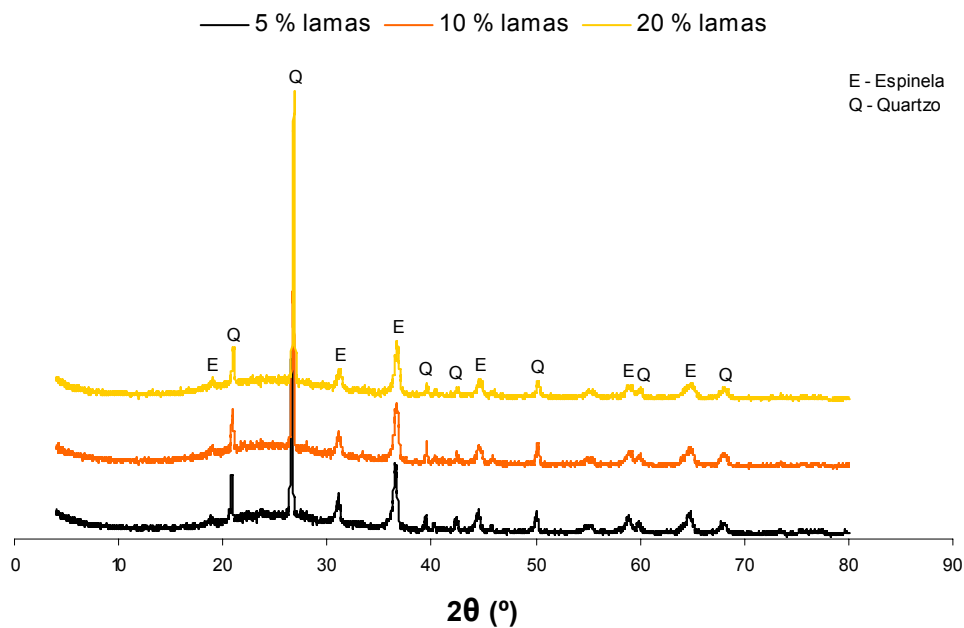


Figura 3.21 – Difractograma das formulações de argila com lamas biológicas após cozedura

Após cozedura, os constituintes maioritários das formulações com lamas biológicas são o quartzo (SiO_2) e uma espinela de magnésio e alumínio.

3.2.4 Análise térmica

Em seguida apresentam-se as curvas de ATD e ATG de formulações com incorporação de 10 e 20% de lamas primárias e biológicas. A partir destas curvas, pretende-se identificar as reacções químicas e transformações de fases que ocorrem durante o aquecimento, bem como, avaliar a influência do teor e tipo de lama nestas reacções e transformações.

Na Figura 3.22 observa-se uma banda endotérmica entre o início do aquecimento e 200°C que corresponde à perda de água adsorvida pelas amostras. Entre 200 e 400°C denota-se uma banda exotérmica larga que está relacionada com a queima de matéria orgânica. Próximo de 600°C aparece uma outra banda que corresponde à desidroxilação de minerais argilosos e entre 700 e 800°C ocorre a descarbonatação da calcite.

Todas estas bandas são acompanhadas por uma perda de peso na curva de ATG (Figura 3.23). A partir de 800°C a amostra torna-se inerte e não perde mais massa. Pouco antes de 1200°C ocorre a fusão do material.

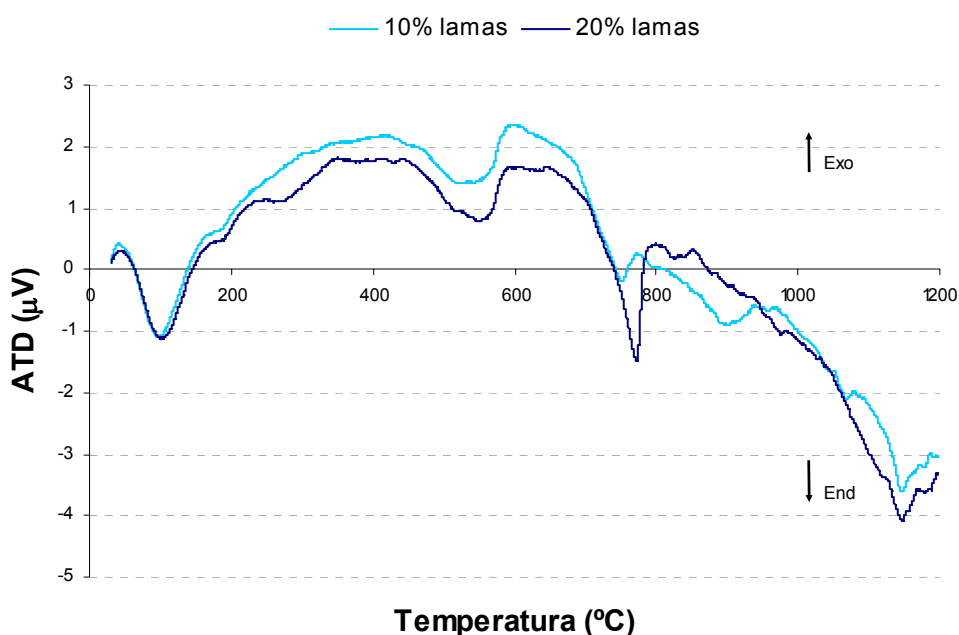


Figura 3.22 – Curva de ATD das formulações de argila com 10 e 20% de lamas primárias

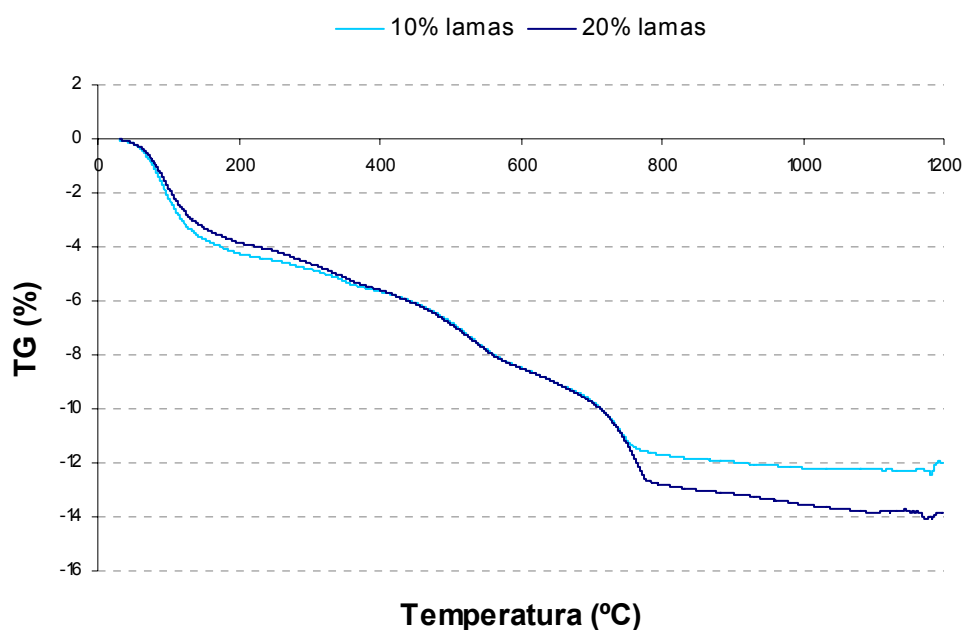


Figura 3.23 – Curva de ATG das formulações de argila com 10 e 20% de lamas primárias

Na Figura 3.24 podem observar-se as mesmas bandas que ocorreram na análise de ATD e ATG das formulações de argila com lamas primárias. As bandas correspondentes à perda de água adsorvida, desidroxilação de minerais argilosos e descarbonatação da calcite são menos pronunciadas nas formulações com incorporação de lamas biológicas, embora ocorram às mesmas temperaturas.

Todas as bandas desta análise são igualmente acompanhadas por uma perda de peso na curva de ATG (Figura 3.25).

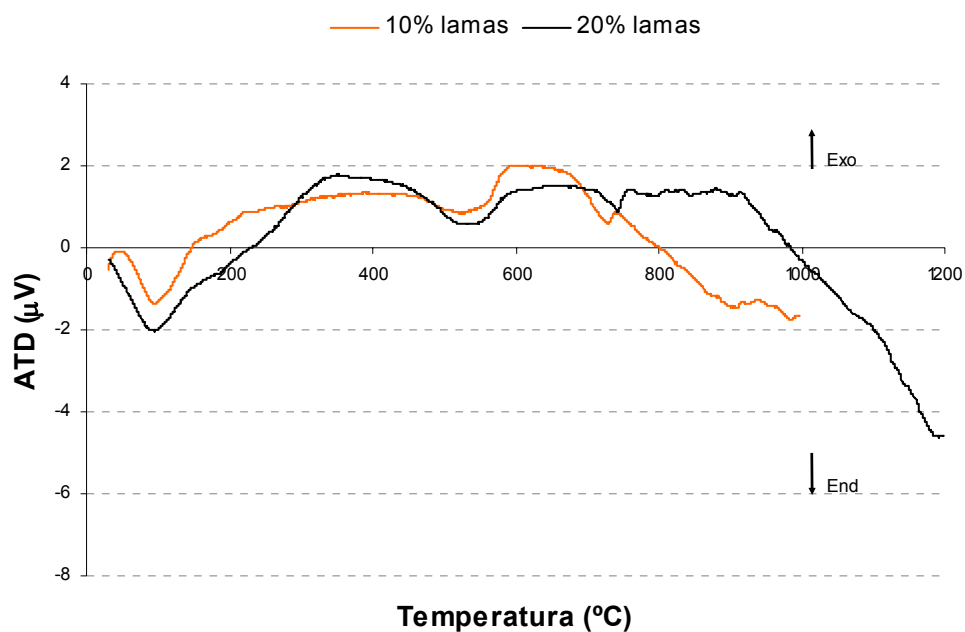


Figura 3.24 – Curva de ATD das formulações de argila com 10 e 20% de lamas biológicas

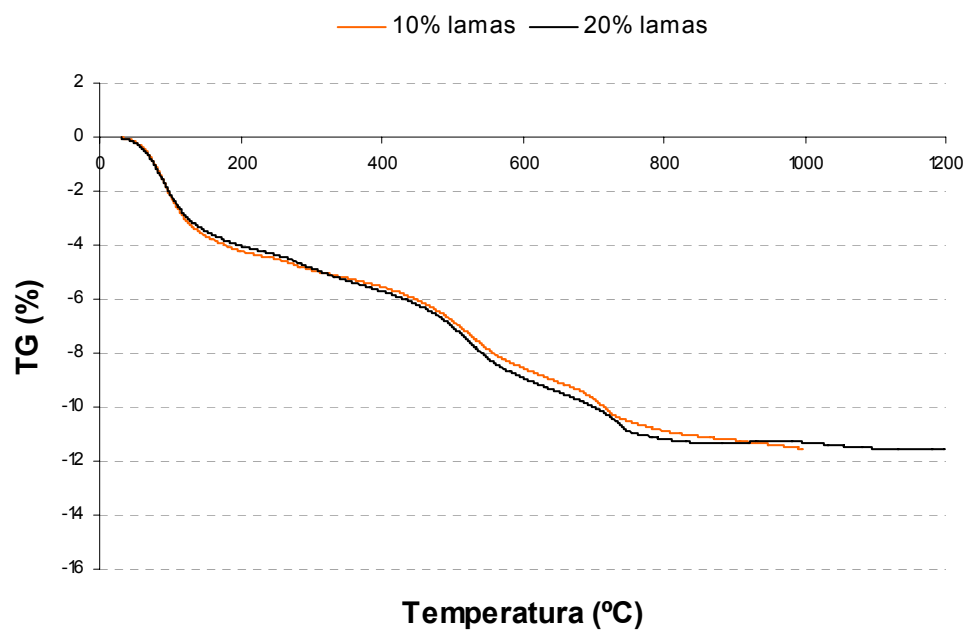


Figura 3.25 – Curva de ATG das formulações de argila com 10 e 20% de lamas biológicas

3.2.5 Morfologia

3.2.5.1 Estrutura externa

O aspecto externo dos corpos de prova formulados com incorporação de 10 e 30% de lama primária pode ser observado nas Figuras 3.26 e 3.27. As Figuras 3.28 e 3.29 apresentam fotografias de agregados leves contendo 10 e 30% de lama biológica.



Figura 3.26 – Agregado leve
contendo 10% de lama primária



Figura 3.27 – Agregado leve
contendo 30% de lama primária



Figura 3.28 – Agregado leve
contendo 10% de lama
biológica



Figura 3.29 – Agregado leve
contendo 30% de lama
biológica

Os agregados leves obtidos apresentam, em geral, uma camada vitrificada com coloração castanha clara, mais esbranquiçada nas formulações com cobertura de grits, como foi visto no ponto 3.2.1.

Relativamente à forma obtida, verificou-se que a maior parte dos corpos de prova adquiriram uma forma perfeitamente arredondada após o processo de expansão, à exceção dos agregados com uma percentagem elevada de lamas primárias (30%). Este

facto deve-se à difícil mistura entre as fibras celulósicas das lamas primárias e a argila, as quais ficam muitas vezes à superfície do agregado e, como não se consegue uma boa homogeneização destas formulações, os agregados ficam deformados depois do tratamento térmico. Mesmo uma incorporação mais baixa de lamas primárias origina um número maior de fendas na camada superficial, comparativamente aos agregados processados com lamas biológicas.

Nas formulações com lamas biológicas esta deformação não se verificou porque as lamas se dispersam de forma homogénea. Até uma incorporação de 40% de lamas, origina agregados sem alterações superficiais evidentes.

Pela mesma razão, os agregados processados com lamas biológicas apresentam uma textura superficial mais lisa do que os agregados contendo lamas primárias.

3.2.5.2 Estrutura interna

A estrutura interna dos vários agregados leves formulados apresenta-se bastante porosa, com poros de várias dimensões e envolvidos numa fina camada superficial vitrificada, como se pode observar nas Figuras 3.30 e 3.31.



Figura 3.30 – Estrutura interna de um agregado leve com 10% de lama primária

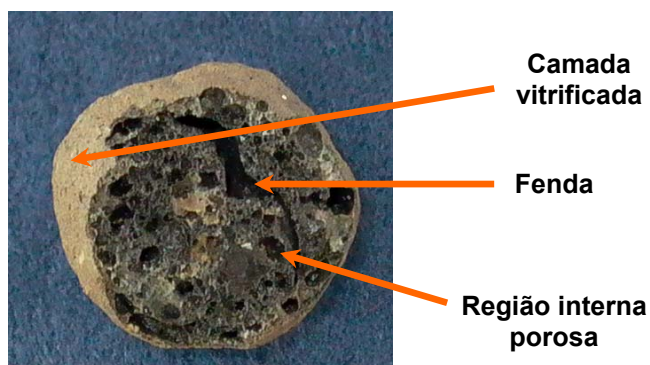


Figura 3.31 – Estrutura interna de um agregado leve com 30% de lama primária

Nos agregados com incorporação de lamas primárias, aparecem frequentemente grandes fendas na região interna porosa devido à presença das fibras celulósicas referidas no ponto anterior – Figura 3.31.

Nas Figuras 3.32 e 3.33 apresentam-se as micrografias, obtidas por Microscópio Electrónico de Varrimento (MEV), de agregados contendo lamas primárias e lamas biológicas com dregs.

A região interna dos agregados é constituída por grandes poros nas formulações com lamas biológicas e por poros mais pequenos no caso da incorporação de lamas primárias. Em ambos os casos os poros possuem um formato irregular. Os agregados com dregs apresentam uma coloração ligeiramente mais escura da região interna.

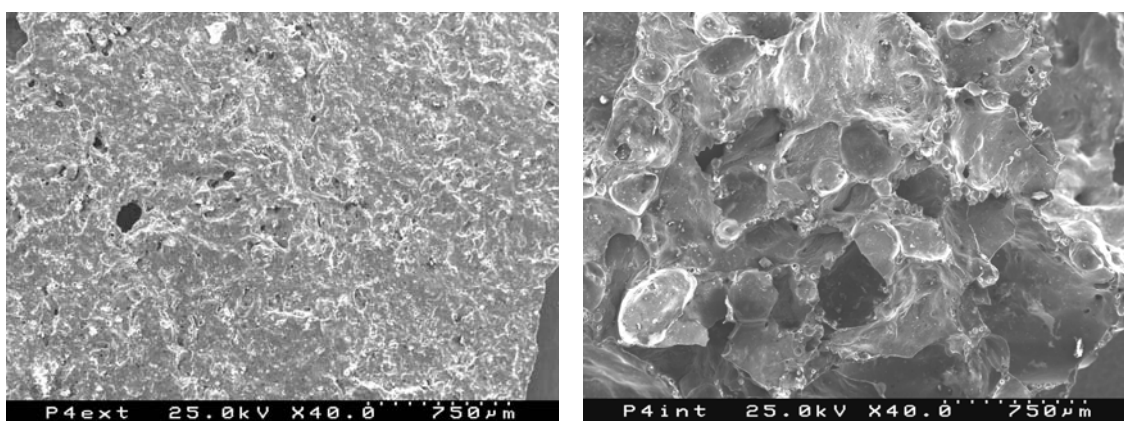


Figura 3.32 – Micrografia de agregado leve contendo 20% de lamas primárias

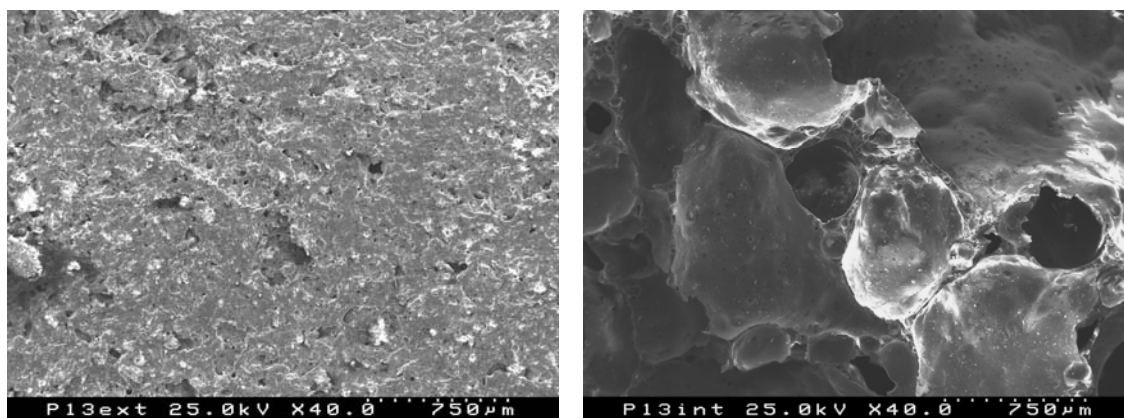


Figura 3.33 – Micrografia de agregado leve contendo 10% de lamas biológicas e 5% de dregs

Os agregados que contêm lamas biológicas são mais porosos do que os agregados processados com lamas primárias, devido à maior quantidade de sólidos voláteis presentes nos primeiros, o que implica um maior volume de gases gerados durante o processo de expansão.

3.2.6 Densidade aparente

A Figura 3.34 sintetiza os resultados da densidade aparente, obtidos pelo método descrito no ponto 2.3.2.5 do procedimento experimental, para as várias formulações contendo lamas primárias e biológicas.

A densidade da partícula fornece informação sobre a capacidade de expansão do material. Quanto maior é a densidade menor é a capacidade de expansão do material e vice-versa.

Os agregados que contêm lamas primárias apresentam densidade aparente que varia entre 344,6 e 544,4kg/m³, enquanto que os agregados com lamas biológicas, apresentam densidade aparente entre 322,0 e 623,3kg/m³.

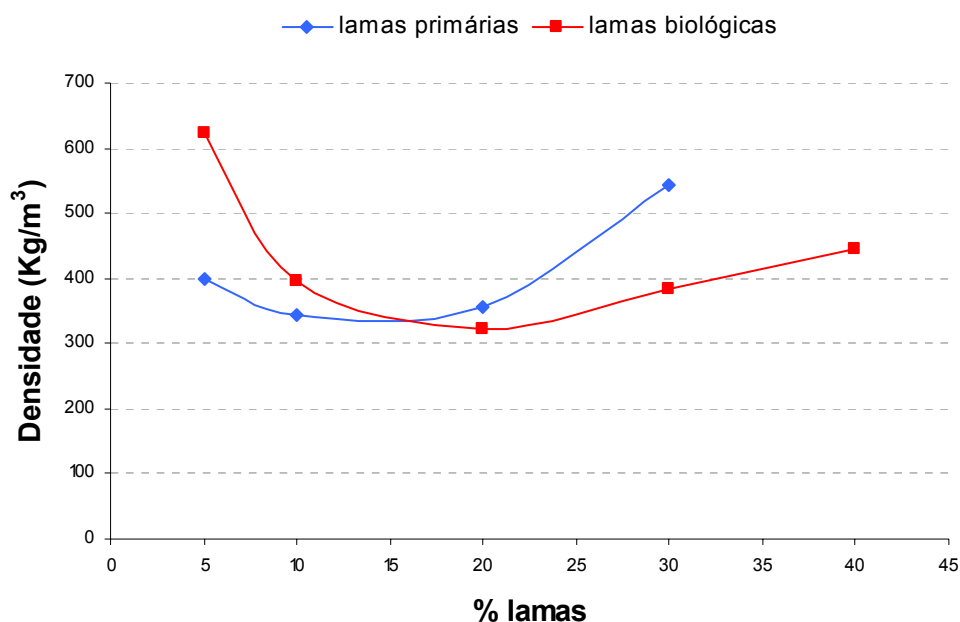


Figura 3.34 – Densidade aparente das formulações com lamas primárias e biológicas

Pela análise da Figura 3.34, verifica-se que as densidades mais baixas foram obtidas para as formulações com incorporação de lamas primárias entre 5 e 20% e com incorporação de lamas biológicas entre 10 e 30%. A formulação com 5% de lama biológica apresentou uma densidade mais elevada do que seria de esperar, o que leva a crer que a mistura não foi homogênea e, portanto, a densidade obtida foi mais influenciada pela matriz argilosa. De notar também que, com uma incorporação de 30% de lamas primárias e 40% de lamas biológicas, as densidades obtidas já não apresentam

valores favoráveis. Os agregados contendo lamas primárias sofrem frequentemente deformações, como foi visto no ponto 3.2.5.1 e acabam por não expandir normalmente porque a camada exterior do agregado rebenta e os gases que provocariam a expansão escapam. Nos agregados processados com lamas biológicas, a incorporação de grandes teores de lama torna a expansão demasiado violenta e os agregados partem-se muitas vezes em agregados mais pequenos de maior densidade.

Pode assim concluir-se que os teores de lamas mais adequados serão entre 10 a 20% nas lamas primárias e até 30%, no caso das lamas biológicas.

Para além das formulações com incorporação exclusiva de lamas, todas as outras formulações efectuadas foram avaliadas com base nos critérios de qualidade para os agregados leves, que são os seguintes:

densidade aparente (ρ_p) > 500kg/m³ → **indesejável**

350 < densidade aparente (ρ_p) < 500kg/m³ → **utilizável**

densidade aparente (ρ_p) < 350kg/m³ → **desejável**

Tendo em conta estes critérios, as melhores formulações para a produção de agregados leves, de entre as 26 ensaiadas, foram as indicadas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Formulações que asseguraram menor densidade

<i>Formulações</i>	<i>Densidade (kg/m³)</i>	<i>Humidade (%)</i>
P ₃ (10 LP)	344,6	20,59
P₈ (20 LB)	322,0	29,19
P₁₄ (20 LB + 5 D)	332,5	29,18
P ₁₆ (10 LP + cG)	338,5	18,77
P₂₀ (20 LB + cG)	320,0	26,94
P ₂₆ (20 LB + 5 D + cG)	347,5	25,10

Os melhores resultados foram obtidos para as formulações com incorporação de 20% de lamas biológicas.

3.2.7 Absorção de água

A Tabela 3.5 apresenta os resultados dos testes de absorção de água pelo método de imersão (descrito no procedimento experimental) para as formulações obtidas com menor densidade.

Tabela 3.5 – Absorção de água para as formulações com menor densidade

<i>Formulações</i>	<i>Absorção de água (%)</i>
P ₃ (10 LP)	153,9
P₈ (20 LB)	173,8
P₁₄ (20 LB + 5 D)	175,0
P ₁₆ (10 LP + cG)	137,8
P₂₀ (20 LB + cG)	199,4
P ₂₆ (20 LB + 5 D + cG)	169,5

Analisando a Tabela 3.5 verifica-se que as formulações com menor densidade absorveram uma maior percentagem de água nos testes de absorção. Este facto deve-se ao maior volume de poros interiores nestes agregados, o que permite uma maior retenção de água dentro das partículas. A percentagem de absorção obtida foi superior à dos agregados leves comercializados pela indústria em questão, que não ultrapassa geralmente 166%.

3.2.8 Carga de ruptura à compressão

A Tabela 3.6 mostra a carga de ruptura à compressão e o valor da densidade aparente respectivo, calculados para algumas formulações. O ensaio mecânico foi efectuado testando individualmente os agregados leves obtidos.

Tabela 3.6 – Carga de ruptura à compressão e densidade aparente de algumas formulações

<i>Formulações</i>	<i>Carga de Ruptura (N)</i>	<i>Densidade (kg/m³)</i>
P ₆ (5 LB)	188,3	400,0
P ₇ (10 LB)	161,1	395,5
P ₈ (20 LB)	72,6	322,0
Agregados comerciais	103,4	350,0

A carga de ruptura à compressão está fortemente correlacionada com o valor de densidade das amostras sujeitas ao ensaio de ruptura.

Das três formulações analisadas, a formulação P_6 (5 LB) foi a que apresentou maior densidade nos testes de expansão (400kg/m^3) e portanto é de esperar que esta formulação apresente uma maior carga de ruptura à compressão. Relativamente às formulações P_7 (10 LB) e P_8 (20 LB), apresentaram densidades de $395,5$ e $322,0\text{kg/m}^3$, respectivamente, pelo que a carga de ruptura segue a mesma tendência. Os agregados comerciais testados apresentam uma carga de ruptura intermédia.

É de realçar que este método pode induzir algumas variações nos valores médios, mas serve como indicador qualitativo de evolução de resistência mecânica.

3.2.9 Distribuição granulométrica

A Tabela 3.7 apresenta a distribuição granulométrica das formulações P_1 (A), P_3 (10 LP) e P_8 (20 LB), determinada após a expansão dos agregados e usando uma série de peneiros com diferentes malhas. A fracção mássica (%) corresponde à massa retida em cada peneiro.

Tabela 3.7 – Fracção mássica retida em cada peneiro (%)

Formulações	Abertura dos peneiros (mm)								
	20	16	14	12,5	11,2	10	6,3	2	0
	Fracções mássicas (%)								
P_1 (A)	0,0	27,9	22,2	7,2	0,0	5,6	34,3	2,5	0,2
P_3 (10 LP)	49,8	14,5	10,2	8,8	3,3	6,2	5,3	1,5	0,3
P_8 (20 LB)	46,2	18,9	13,0	0,0	14,2	5,0	0,8	1,5	0,3

Este parâmetro será mais interessante de analisar nos produtos decorrentes dos ensaios industriais, uma vez que os produtos desenvolvidos em laboratório tendem a apresentar uma concentração em determinados intervalos de tamanhos, devido ao tipo de conformação dos agregados. Num ensaio industrial, em forno rotativo, obtém-se uma distribuição mais alargada de tamanhos de agregados do que em laboratório.

No entanto, as formulações P_3 (10 LP) e P_8 (20 LB) apresentam uma boa distribuição granulométrica ao longo dos vários peneiros, com incidência para a granulometria superior a 20mm. Os agregados elaborados só com argila mostram granulometrias

inferiores às formulações com lamas, uma vez que, não havendo incorporação de agentes de expansão, os agregados resultaram em grânulos com menor diâmetro.

A obtenção de uma boa distribuição granulométrica é um objectivo de produção, de modo a obter agregados com as dimensões pretendidas para os diversos fins de utilização.

3.2.10 Ensaio de lixiviação

A Tabela 3.8 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de lixiviação para as formulações que contêm maior percentagem de incorporação de resíduos e para agregados produzidos em fábrica com incorporação de 5% de lamas biológicas.

Tabela 3.8 – Resultados obtidos nos ensaios de lixiviação

<i>Formulações</i>	<i>pH</i>	<i>Condutividade (μS/cm)</i>	<i>Sulfatos (mg/l)</i>	<i>Cloretos (mg/l)</i>
P ₅ (30 LP)	10,7	370	< 100	<100
P ₁₀ (40 LB)	10,1	134	< 100	<100
P ₁₂ (10 LP + 5 D)	10,8	333	< 100	<100
P ₁₄ (20 LB + 5 D)	11,0	327	< 100	<100
P ₁₈ (30 LP + cG)	10,5	190	< 100	<100
P ₂₂ (40 LB + cG)	10,6	218	< 100	<100
P ₂₄ (10 LP + 5 D + cG)	10,6	215	< 100	<100
P ₂₆ (20 LB + 5 D + cG)	10,2	174	< 100	<100
Agregados industriais com 5 LB	9,7	139	< 100	<100

Os valores de pH não apresentaram alterações significativas para as várias formulações, variando entre 10 e 11. A condutividade oscilou entre 134 e 370 μ S/cm e as concentrações de sulfatos e cloretos encontram-se abaixo do limite de detecção em todas as amostras analisadas. A condutividade não apresenta uma tendência para aumentar com o aumento da percentagem de lamas o que sugere que não houve lixiviação [90].

3.2.11 Efeito da secagem prévia das lamas

Uma vez que as lamas são armazenadas ao ar livre antes de serem utilizadas, foi avaliada a perda de humidade das mesmas ao longo do tempo. Após exposição ao ar, foram processadas amostras, a fim de determinar se houve ou não alterações significativas nas propriedades dos agregados leves obtidos.

A Figura 3.35 mostra a humidade perdida nas lamas primárias e biológicas ao longo de 25 dias de secagem ao ar. Ao fim de 15 dias atinge-se um patamar de perda de humidade muito próximo do valor total.

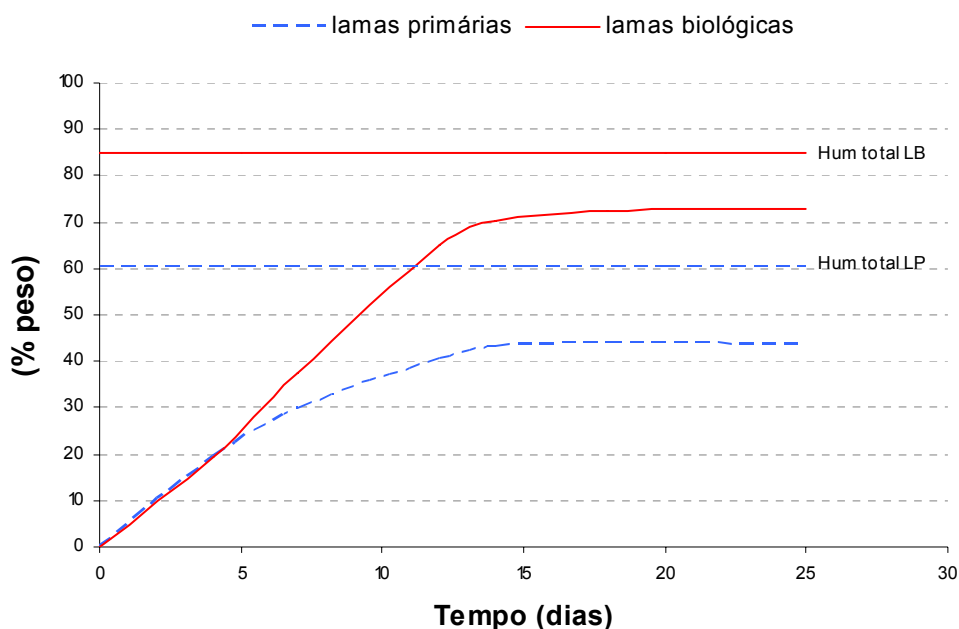


Figura 3.35 – Humidade perdida por secagem ao ar livre

3.2.11.1 Humidade e densidade das formulações

Os valores de densidade e humidade após cozedura foram determinados do mesmo modo que nas formulações com lamas tal e qual (sem secagem) e apresentam-se na Tabela 3.9.

Tabela 3.9 – Densidade e humidade das formulações contendo lamas secas ao ar

<i>Formulações</i>	<i>Densidade (kg/m³)</i>	<i>Humidade (%)</i>
P ₃ (10 LP)	436,5	17,31
P ₈ (20 LB)	616,7	35,04
P ₁₆ (10 LP + cG)	488,3	16,22
P ₂₀ (20 LB + cG)	628,3	32,86

A Figura 3.36 mostra uma comparação das densidades dos agregados contendo lamas tal e qual (tq) e lamas secas ao ar livre.

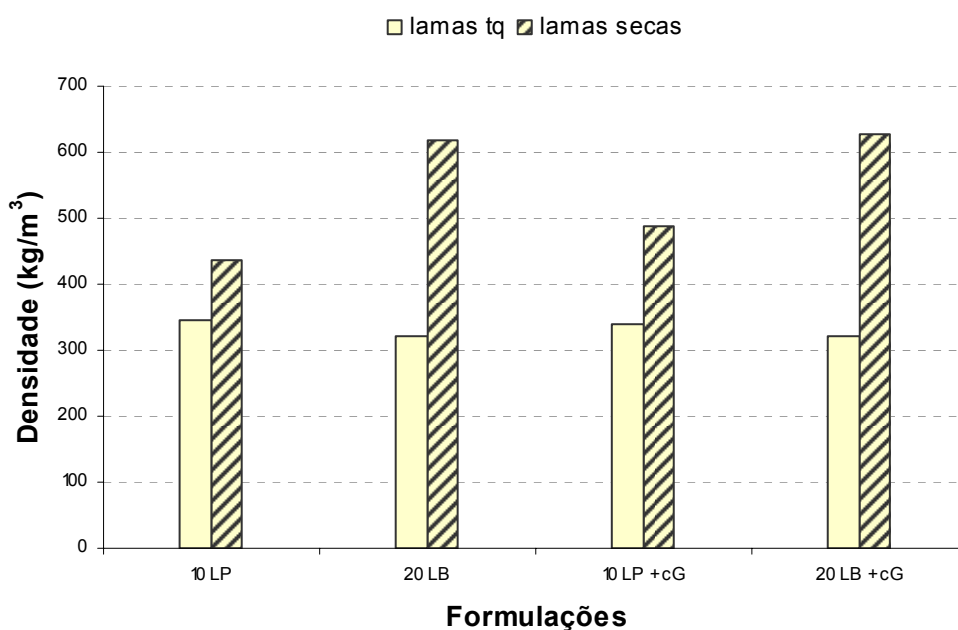


Figura 3.36 – Densidades obtidas para os agregados com incorporação de lamas tal e qual e lamas secas ao ar

Verifica-se que houve um aumento significativo da densidade nas formulações contendo lamas secas ao ar livre. Este resultado deveu-se essencialmente à dificuldade de mistura destas lamas com a argila. Nestas condições não foi possível fazer agregados leves homogêneos e, como tal, estes comportaram-se praticamente como se fossem só de argila, não expandindo como seria de esperar com uma boa mistura.

3.2.11.2 Distribuição granulométrica

A distribuição granulométrica dos agregados obtidos foi também determinada de forma análoga às formulações processadas com lamas tal e qual e apresenta-se na Tabela 3.10.

Tabela 3.10 – Fração mássica retida em cada peneiro (%)

Formulações	Abertura dos peneiros (mm)								
	20	16	14	12,5	11,2	10	6,3	2	0
	Frações mássicas (%)								
P_3 (10 LP)	0,0	83,4	0,0	6,1	5,5	0,0	4,8	0,1	0,0
P_8 (20 LB)	0,0	39,9	60,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
P_{16} (10 LP + cG)	29,9	59,1	5,5	3,9	0,0	0,0	1,2	0,0	0,3
P_{20} (20 LB + cG)	0,0	0,0	90,3	9,4	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0

As partículas dos agregados leves obtidos com incorporação de lamas secas ficaram retidas, em grande parte, nos peneiros de malha mais larga. Mais de 80% das partículas apresentaram um diâmetro entre 14 e 20mm. A formulação P_3 (10 LP) foi a que gerou agregados com maior variação granulométrica e a P_8 (20 LB) a que originou agregados de dimensões mais uniformes.

3.2.12 Cobertura exterior com dregs e grits

No processo industrial de produção de agregados leves, a calcite ou a dolomite são injectadas na fase final do forno rotativo, com o objectivo de formar nos agregados uma “carapaça” dura que os torna mais resistentes. Supondo que o uso dos resíduos de dregs e grits (com elevado teor em cal) na incorporação com a matriz argilosa, pode provocar a fragmentação dos agregados devido à hidratação da cal livre, foram testadas as propriedades potenciais dos dregs e grits como cobertura, polvilhando várias amostras de agregados leves experimentais (produzidos no laboratório da fábrica) com estes resíduos depois de secos e moídos.

Os agregados sofreram o mesmo tratamento térmico utilizado para a expansão das formulações, ou seja, foram colocados num forno durante 8 minutos a 1170°C. Em seguida, fez-se o teste de absorção de água pelo método de imersão.

A Tabela 3.11 mostra os resultados médios obtidos para a percentagem de absorção de água.

Tabela 3.11 – Absorção média para os agregados experimentais (%)

<i>Material</i>	<i>Absorção média (%)</i>
Agregados experimentais simples	173,8
Agregados experimentais com dregs	223,2
Agregados experimentais com grits	59,4
Agregados experimentais com dregs e grits (2:1)	189,4
Agregados experimentais com dregs e grits (1:1)	175,7

A absorção de água diminuiu bastante no caso em que os agregados experimentais foram polvilhados só com resíduos de grits. Isto indica que o material ficou menos poroso, o que leva a crer que os grits podem simular o efeito da calcite ou dolomite no processo industrial. A melhor utilização para este resíduo será então uma aplicação como cobertura e não na matriz argilosa, eliminando-se assim o custo associado com a compra da calcite ou dolomite utilizada com esse fim, para além do benefício implícito de poupança de um recurso natural.

3.3 Ensaio industriais

Nos ensaios laboratoriais efectuados ao longo deste trabalho verificou-se que, as melhores formulações para agregados leves seriam as que incorporam 20% de lamas biológicas ou, no caso das lamas primárias, um teor de 10%. A nível industrial optou-se por trabalhar apenas com as lamas biológicas, uma vez que, foram as que permitiram melhores resultados e, de acordo com vários estudos [91-92], as lamas primárias têm grande apetência para serem reutilizadas no próprio processo produtivo de pasta de papel. Tendo em conta a percentagem de humidade destas lamas e os possíveis problemas na estabilização da temperatura do forno, começou por se incorporar uma percentagem mais baixa, cerca de 5%, com o intuito de aumentar posteriormente este teor para o dobro.

Um outro objectivo pretendido com a incorporação dos resíduos de lamas é, a substituição parcial ou total do óleo mineral que é usado para provocar a expansão dos agregados.

Os ensaios industriais foram acompanhados, do mesmo modo que a produção normal de agregados leves, em termos de volume de produção, densidade aparente e resistência à compressão. Por outro lado e, para avaliar o impacto ambiental desta incorporação de resíduos, foi efectuada a monitorização dos efluentes gasosos provenientes da chaminé do forno rotativo [93-94].

3.3.1 Características dos agregados leves obtidos

Nos três meses de ensaios, foram testadas as formulações com incorporação de 5 e 10% de lamas biológicas (LB) e com uma adição de óleo mineral que variou entre 0,2 e 0,8%. A variação dos parâmetros em análise apresenta-se nas Figuras 3.37 a 3.39. A resistência mecânica à compressão foi calculada com a fracção granulométrica entre 6,3 e 10mm, como se processa na produção normal de agregados leves.

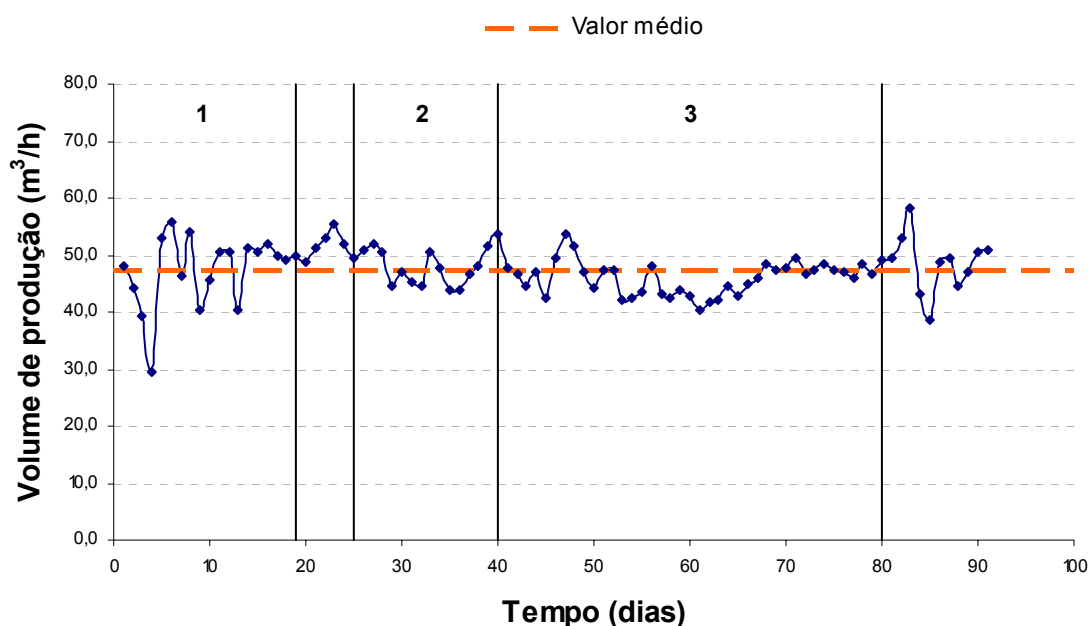


Figura 3.37 – *Variação do volume de produção dos agregados leves durante os dias de ensaios;*
1: 5 LB + 0,3-0,5% óleo mineral; 2: 10 LB + 0,2% óleo mineral; 3: 5 LB + 0,5-0,8% óleo mineral;

Nas Figuras 3.37 a 3.39, os intervalos de tempo numerados correspondem às incorporações descritas na legenda da Figura 3.37. Os intervalos sem numeração correspondem a uma produção normal, ou seja, 0% de lamas biológicas e 1% de óleo

mineral. Estas incorporações são homólogas nas três figuras e estão representadas do mesmo modo.

O volume de produção de agregados leves durante o tempo de ensaios com incorporação de lamas biológicas, variou entre 29,6 e 55,7m³/h, com um valor médio de produção durante os três meses de 47,3m³/h. Se for comparado o volume médio de produção obtido somente nos dias em que houve incorporação de lamas e durante uma produção normal de agregados leves, ter-se-ia um valor de 46,8 e 49,7m³/h, respectivamente.

Relativamente à densidade aparente, esta variou entre 345,0 e 424,0kg/m³ e o valor médio foi de 381,3kg/m³. Fazendo uma comparação idêntica à do volume de produção ter-se-ia um valor médio de 381,8 e 379,0kg/m³ para os agregados produzidos com lamas e para os agregados com incorporação exclusiva de óleo mineral, respectivamente.

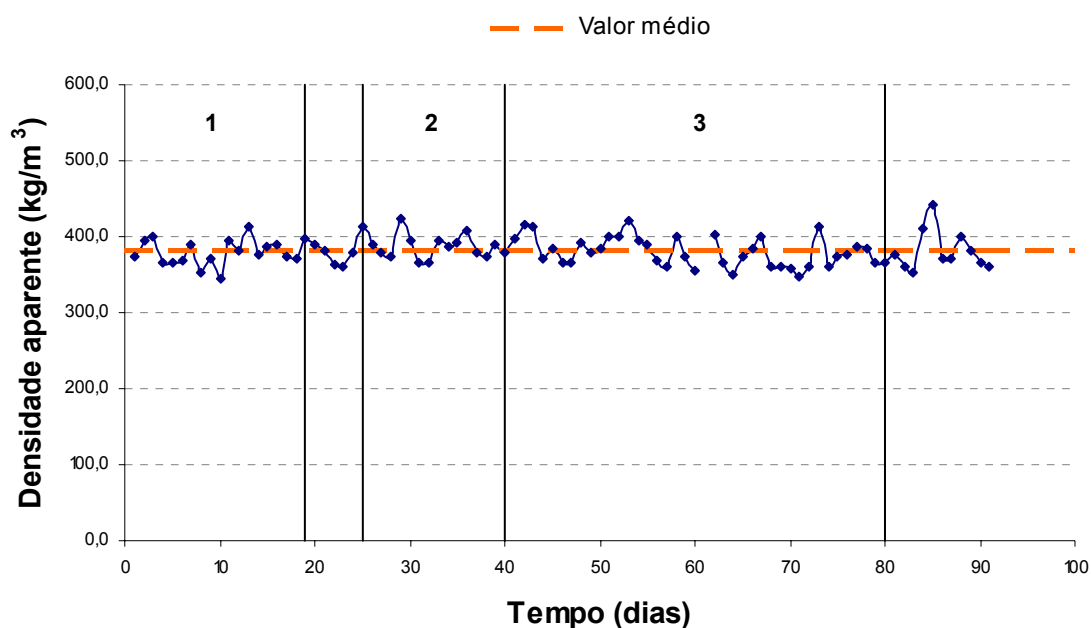


Figura 3.38 – Variação da densidade aparente dos agregados leves durante os dias de ensaios

A resistência mecânica dos agregados com incorporação de lamas biológicas, variou entre 0,88 e 1,56MPa, com um valor médio de 1,17MPa durante os três meses de ensaios. A resistência dos agregados produzidos com incorporação de lamas foi de 1,16MPa e, numa produção normal seria de cerca de 1,18MPa.

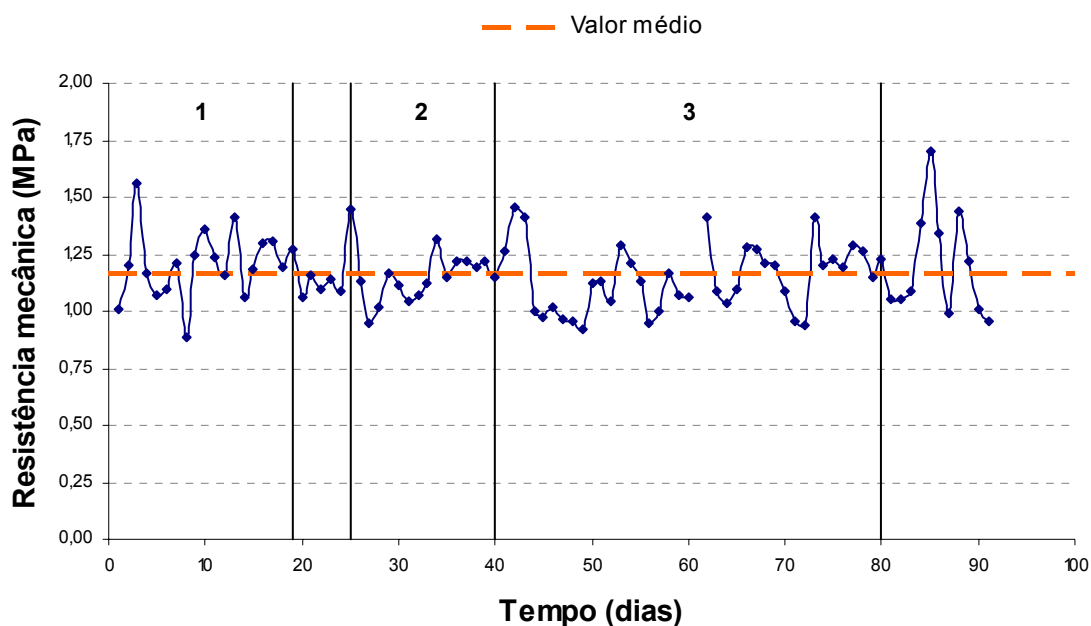


Figura 3.39 – Variação da resistência mecânica dos agregados leves durante os dias de ensaios

Pelas análises anteriores, as características dos agregados leves obtidos a nível industrial mantiveram-se praticamente constantes após a introdução das lamas biológicas no processo produtivo.

No entanto, não foi ainda possível substituir totalmente o óleo mineral pelos resíduos de lamas, mas os ensaios prometem bons resultados também a este nível.

3.3.2 Caracterização dos efluentes gasosos

As monitorizações dos efluentes gasosos foram comparadas com as emissões típicas da produção normal de agregados leves e apresentam-se na Tabela 3.12.

Tabela 3.12 – Emissões gasosas sem e com incorporação de lamas biológicas

Parâmetro	Formulações			Limite legal
	0% LB	5% LB	10% LB	
T exaustão (°C)	157	154	153	-
% O ₂	15,6	15,8	16,3	-
Caudal (Nm ³ /h)	55967	53725	62757	-
Poluentes (mg/Nm ³ , 8% O ₂)				
Partículas	11,1	9,3	10,2	150
SO ₂	122	200	163	1800
CO	2581	2418	2127	1000
COV's	433	210	368	50
NO _x	727	788	722	1500
F ⁻	7,2	1,5	0,8	50
Cl ⁻	7,9	33	0,8	250
Metais pesados (mg/Nm ³)				
Pb	0,16	0,17	0,18	< 5
Cu	0,036	0,04	0,06	< 5
Cr	1,06	0,13	0,14	< 5
Hg	0,002	0,005	0,006	< 0,2
Ni	0,36	0,06	0,09	< 1

Analisando a Tabela 3.12 verifica-se que não ocorreram alterações significativas nas características dos gases de exaustão do forno rotativo, após a incorporação das lamas biológicas. Alguns dos parâmetros mostram até uma tendência para diminuir.

Comparando os valores obtidos observa-se que os níveis de partículas e NO_x não sofreram grandes variações, embora o primeiro parâmetro tenda a diminuir ligeiramente. O teor de NO_x permaneceu relativamente estável porque este composto forma-se maioritariamente devido aos efeitos térmicos do forno e a temperatura manteve-se praticamente constante ao longo do processo. Pode também formar-se através das reacções de decomposição das matérias-primas e oxidação do azoto.

O teor de SO₂ mostrou um ligeiro aumento, que se pode atribuir à introdução das lamas, já que o enxofre está envolvido no processamento da pasta de papel.

Os valores de CO e COV's (compostos orgânicos voláteis) tendem a diminuir, uma vez que parte do óleo mineral, principal responsável por estas emissões, foi substituído pelas lamas.

O nível de F^- diminui bastante com a introdução das lamas, o que pode dever-se à presença de Ca nestas últimas que pode assim reagir com o F^- e impedir a sua libertação pela chaminé do forno.

No que respeita ao nível de metais pesados, este encontra-se muito abaixo dos limites legais e só o Cr e o Ni apresentaram um decréscimo significativo, enquanto que os outros compostos se mantiveram constantes. A redução da quantidade de óleo mineral pode ter contribuído para este decréscimo.

4

Conclusões

4. Conclusões

Este trabalho teve como objectivo estudar a aplicação industrial de um conjunto de resíduos da indústria da celulose (lamas primárias e biológicas, dregs e grits) no processo de produção de agregados leves de argila expandida.

A metodologia experimental envolveu quatro etapas:

- 1ª – Recolha e Caracterização das matérias-primas (argila de agregados leves e resíduos da indústria de pasta de papel);
- 2ª – Estudo da incorporação dos resíduos no fabrico de agregados leves;
- 3ª – Ensaio industriais;
- 4ª – Caracterização final dos produtos obtidos.

A argila proveniente da indústria dos agregados leves é a matéria-prima base utilizada para a elaboração das formulações. As formulações desenvolvidas envolveram quantidades variáveis de lamas primárias (5-30%), lamas biológicas (5-40%) e misturas destas lamas com 5% de dregs. Os grits foram usados apenas como cobertura dos grânulos a testar.

Dos ensaios de caracterização dos resíduos da indústria da celulose e do material argiloso para agregados leves, obtiveram-se os seguintes resultados:

- lamas biológicas com elevada percentagem de humidade e matéria orgânica volátil;
- lamas primárias com elevado teor de humidade (embora menor do que nas lamas biológicas) e fibras celulósicas;
- dregs com elevado teor de cálcio e baixa percentagem de sólidos voláteis;
- grits com elevado teor de cálcio, pouca humidade e sem sólidos voláteis;
- argila com constituição química, mineralógica e distribuição granulométrica típicas da indústria da cerâmica de construção.

Dos ensaios de desenvolvimento laboratorial e caracterização dos agregados leves obtidos concluiu-se que:

- à medida que aumenta a percentagem de incorporação de lamas, aumenta também a humidade das formulações, como seria de esperar, devido ao elevado teor de humidade das lamas, especialmente as biológicas;
- a análise química dos agregados formulados é muito semelhante à obtida para a matriz argilosa, pelo que se conclui que a incorporação das lamas não teve grande influência na composição química das formulações;

- os agregados leves obtidos apresentam, em geral, uma camada vitrificada com coloração castanha clara, mais esbranquiçada nas formulações com cobertura de grits;
- relativamente à forma obtida, verificou-se que a maior parte dos corpos de prova adquiriram uma forma perfeitamente arredondada após o processo de expansão, à excepção dos agregados com uma percentagem elevada de lamas primárias (30%) devido à dificuldade de mistura destas lamas com a argila;
- a estrutura interna dos vários agregados leves formulados apresenta uma região bastante porosa, com poros de várias dimensões (maiores no caso dos agregados processados com lamas biológicas), e envolvidos numa fina camada superficial vitrificada. Os agregados com dregs apresentam uma coloração ligeiramente mais escura da região interna;
- as melhores densidades foram obtidas para as formulações com incorporação de lamas primárias entre 10 e 20% e para as formulações com incorporação de lamas biológicas entre 10 e 30%. A densidade mais baixa em formulações processadas com lamas primárias (10%) foi de $338,5\text{kg/m}^3$ e, com lamas biológicas (20%), de 320kg/m^3 . Note-se que as formulações tidas como óptimas devem apresentar uma densidade aparente inferior a 350kg/m^3 . De notar também que com uma incorporação de 30% de lamas primárias e 40% de lamas biológicas, as densidades obtidas já não apresentaram valores favoráveis. Os agregados com lamas primárias sofrem frequentemente deformações e acabam por não expandir normalmente porque a camada exterior do agregado rebenta e são libertados os gases que provocariam a expansão;
- as formulações com menor densidade absorveram uma maior percentagem de água nos testes de absorção, devido ao maior volume de poros interiores nestes agregados, o que permite uma maior retenção de água dentro das partículas;
- as formulações com lamas primárias e biológicas apresentaram uma boa distribuição granulométrica ao longo dos vários peneiros, com incidência para a granulometria superior a 20mm;
- Os ensaios de lixiviação não apresentaram resultados significativos, mostrando que este processo é eficaz na inertização dos resíduos;
- houve um aumento significativo da densidade nas formulações com incorporação de lamas secas ao ar livre. Este resultado deveu-se essencialmente à dificuldade de mistura destas lamas com a argila;

- Na avaliação das propriedades dos dregs e grits como cobertura, a absorção de água diminuiu bastante no caso em que os agregados experimentais foram cobertos só com grits. Isto indica que o material ficou menos poroso, o que leva a crer que os grits podem simular o efeito de cobertura da calcite ou dolomite no processo industrial;

Relativamente aos ensaios industriais, verificou-se que [93-94]:

- a incorporação de lamas biológicas como matéria-prima para a produção de agregados leves foi bem sucedida, até uma percentagem de incorporação de 10%. Não foram observadas alterações particulares nas características do processo ou do produto obtido. O maior conteúdo em água dos resíduos utilizados requer, contudo, um controlo inicial mais apertado da operação de queima. O volume de produção, densidade aparente e resistência à compressão apresentaram valores médios de 46,8m³/h, 381,8kg/m³ e 1,16MPa, respectivamente;
- A monitorização dos efluentes gasosos provenientes da chaminé do forno rotativo mostrou que não há alterações significativas nas características dos gases de exaustão do forno, após a incorporação das lamas biológicas. Alguns dos parâmetros mostram até uma tendência para diminuir.

O trabalho realizado à escala laboratorial e industrial permitiu assim a implementação efectiva da produção de agregados leves de argila expandida, com incorporação de resíduos da indústria da celulose. Neste momento, a indústria de agregados leves está já a incorporar lamas biológicas no seu processo produtivo.

A implementação desta solução de reutilização de resíduos resulta numa redução de custos quer para a indústria da celulose, quer para a indústria de agregados leves, estimada em:

Indústria da celulose:

- Poupança de 2088€/dia (poupança de 2760€/dia lama (base tq) para deposição em aterro - custo de 672€/dia transporte lama (base tq) para a fábrica de agregados leves).

Indústria de agregados leves:

- Poupança de 30€/dia de argila

Para estes cálculos admitiu-se um consumo de 50 toneladas de argila por hora (24 horas por dia) com um custo de extracção de 0,25€/ton. e uma incorporação de 10% de lamas biológicas, o que equivale a 5 toneladas de lamas consumidas por hora. O custo para deposição em aterro considerado foi de 23€/ton. lama (base tq) e o custo de transporte dos resíduos para a fábrica de agregados leves de 5,6€/ton. lama (base tq).

A distância entre o local de geração dos resíduos e o local de incorporação (75 km) não constitui uma limitação à utilização de resíduos provenientes do exterior, uma vez que, o custo de transporte, mesmo para distâncias relativamente longas, é significativamente inferior à redução de custos obtida.

A incorporação dos resíduos da celulose em agregados leves de argila expandida pode assim tornar-se uma solução interessante quer do ponto de vista ambiental, pela não utilização de aterros e redução do uso de recursos naturais, quer do ponto de vista económico, pela redução dos custos globais com matérias-primas e custos de transporte e de deposição em aterro. Uma vantagem adicional deste tipo de incorporação é que este é um método que assegura a inertização de elementos potencialmente tóxicos, uma vez que, existe a sua reacção com a matriz argilosa a alta temperatura.

O trabalho realizado permitiu obter respostas para muitas questões mas, apesar disso, algumas delas carecem de um estudo mais aprofundado. Em termos de prosseguimento de estudos, sugerem-se os relacionados com a substituição da calcite ou dolomite por grits, na fase final da queima no forno rotativo e, a substituição total do óleo mineral usado através do aumento do teor de incorporação de resíduos de celulose (lamas).

5

Bibliografia

5. Bibliografia

- [1] Costa Maria G., Ribeiro M.J. e Labrincha J.A., “Reutilização in situ das Lamas Residuais de uma Indústria Cerâmica”, *Cerâmica Industrial*, 7 (5) Setembro/Outubro, 2002: 44-46.
- [2] Castanheira Érica G., Fernandes Paula, Ferreira Célia M. D., “Compostagem de lamas mistas: caso de estudo para a ETAR de Coimbra”, disponível online no URL: <http://www.rbi.es>.
- [3] Ângulo, Sérgio Cirelli; Zordan, Sérgio Edurado; John, Vanderley Moacyr, “Desenvolvimento Sustentável e a Reciclagem de Resíduos na Construção Civil”, PCC – Departamento de Engenharia de Construção Civil da Escola Politécnica, Universidade de S. Paulo, disponível *online* no URL: <http://www.reciclagem.pcc.usp.br>.
- [4] Mannan M.A., Ganapathy C., “Concrete from an agricultural waste-oil palm shell (OPS)”, *Building and Environment* 39 (2004): 441-448.
- [5] Pinto S., Rosenbom K., Correia A.M.S., Machado L., Labrincha J.A., Ferreira V.M., “Recycling Industrial Wastes in the Lightweight Aggregates Production”, *Proceedings of “REWAS - Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technologies”*, TMS publications, Madrid (Spain), Vol. 3, (2004), pp.2817-2818.
- [6] Holmstrom Ola C. and Swan Christopher W., “Geotechnical Properties of Innovative, Synthetic Lightweight Aggregates”, *International Ash Utilization Symposium*, Center for Applied Energy Research, University of Kentucky, Paper 49 (1999), disponível *online* no URL: <http://www.flyash.info>.
- [7] Albuquerque C.A., “Remoção de contaminantes em meio aquoso por leitos de argila expandida”, Tese de Mestrado, Departamento de Eng. Cerâmica e do Vidro, Universidade de Aveiro, 2005.
- [8] Maia José Nunes, “Indústria da Celulose – Pasta e Papel – Notas sobre os seus Processos Tecnológicos, a Envolvente Europeia e a Situação em Portugal”, Apontamentos da disciplina de Processos Tecnológicos II, ISCTE, Lisboa, Maio 2001.
- [9] Gonçalves Joana, Leitão João Paulo, Carvalho Marta, Matos José Saldanha, “Produção e Destino Final de Lamas de ETAR em Portugal – Situação Actual e Perspectivas de Evolução”, Encontro Nacional de Entidades Gestoras de Água e Saneamento, Lisboa 2001.

- [10] Hester R. E., Harrison R. M., "Waste Treatment and Disposal – Issues in Environmental Science and Tecnology", The Royal Society of Chemistry, 1995.
- [11] EPA 833-F-98-002, "How Wastewater Treatment Works... The Basics", Office of Water (4204), May 1998.
- [12] Metcalf & Eddy, "Wastewater Engineering – Treatment, Disposal and Reuse", McGraw-Hill, 3rd Edition, 1991, p. 854.
- [13] Langenkamp Heinrich, Marmo Luca, "Workshop on problems around Sludge", European Commission Joint Research Centre, Stresa (NO) Italy, 18-19 November 1999.
- [14] Neyens E., Baeyens J., "A review of thermal sludge pre-treatment processes to improve dewaterability", Journal of Hazardous Materials B98 (2003): 51-67.
- [15] Mladenovič A., Šuput J.S., Ducman V., Škapin A.S., "Alkali-silica reactivity of some frequently used lightweight aggregates", Cement and Concrete Research 34 (2004): 1809-1810.
- [16] Kayali O., Zhu B., "Chloride induced reinforcement corrosion in lightweight aggregate high-strenght fly ash concrete", Construction and Building Materials 19 (2005) 327-336.
- [17] Chi J.M., Huang R., Yang C.C., Chang J.J., "Effect of aggregate properties on the strength and stiffness of lightweight concrete", Cement & Concrete Composites 25 (2003): 197-205.
- [18] Lo T.Y., Cui H.Z., "Effect of porous lightweight aggregate on strength of concrete", Materials Letters 58 (2004): 916-919.
- [19] Choi Yun-Wang, Moon Dae-Joong, Chung Jee-Seung, Cho Sun-Kyu, "Effects of waste PET bottles aggregate on the properties of concrete", Cement and Concrete Research 35 (2005): 776-781.
- [20] Holm Thomas A., "Lightweight Concrete and Aggregates", American Society for Testing and Materials 48 (1994): 522-532.
- [21] Ducman V., Mladenovič A., Šuput J.S., "Lightweight aggregate based on waste glass and its alkali-silica reactivity, Cement and Concrete Research 32 (2002): 223-226.
- [22] Nóvoa P.J.R.O., Ribeiro M.C.S., Ferreira A.J.M., Marques A.T., "Mechanical characterization of lightweight polymer mortar modified with cork granulates", Composites Science and Technology 64 (2004): 2197-2205.
- [23] Lo Y., Gao X.F., Jeary A.P., "Microstructure of pre-wetted aggregate on lightweight concrete", Building and Environment 34 (1999): 759-764.

- [24] Cheeseman C.R., Makinde A., Bethanis S., "Properties of lightweight aggregate produced by rapid sintering of incinerator bottom ash", *Resources, Conservation and Recycling* 43 (2005): 147-162.
- [25] DeMerchant M.R., Valsangkar A.J., Schriver A.B., "Plate load tests on geogrid-reinforced expanded shale lightweight aggregate", *Geotextiles and Geomembranes* 20 (2002): 173-190.
- [26] Cavaleri L., Miraglia N., Papia M., "Pumice concrete for structural wall panels", *Engineering Structures* 25 (2003): 115-125.
- [27] Kayali O., Haque M.N., Zhu B., "Some characteristics of high strength fiber reinforced lightweight aggregate concrete", *Cement & Concrete Composites* 25 (2003): 207-213.
- [28] Bougerra A., Ledhem A., de Barquin F., Dheilly R.M. and Quéneudec M., "Effect of Microstructure on the Mechanical and Thermal Properties of Lightweight Concrete Prepared from Clay, Cement and Wood Aggregates", *Cement and Concrete Research*, Vol. 28, No. 8, (1998), pp. 1179-1190.
- [29] Grim Ralph E., "Applied Clay Mineralogy", McGraw-Hill Book Company, Inc., 1962, pp. 352-355.
- [30] Figueiredo Gomes, C., "Argilas – O que são e para que servem", Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1988).
- [31] Babu K. Ganesh, Babu D. Saradhi, "Behaviour of lightweight expanded polystyrene concrete containing silica fume", *Cement and Concrete Research* 33, (2003) 755-762.
- [32] Santos Pérsio de Souza, "Tecnologia de Argilas", Vol. 2 – Aplicações, Editora Edgard Blücher, Ltda., São Paulo (1975).
- [33] Al-Khaiat H. and Haque M.N., "Effect of Initial Curing on Early Strength and Physical Properties of a Lightweight Concrete", *Cement and Concrete Research*, Vol. 28, No. 6, (1998), pp. 859-866.
- [34] Chang Ta-Peng, Shieh Mei-Miao, "Fracture Properties of Lightweight concrete", *Cement and Concrete Research*, Vol. 26, No. 2, (1996), pp. 181-188.
- [35] Fragoulis D., Stamatakis M.G., Chaniotakis E., Columbus G., "Characterization of lightweight aggregates produced with clayey diatomite rocks originating from Greece", *Materials Characterization* 53 (2004): 307-316.
- [36] de' Gennaro R., Cappelletti P., Cerri G., de' Gennaro M., Dondi M., Langella A., "Zeolitic tuffs as raw materials for lightweight aggregates", *Applied Clay Science* 25 (2004): 71-81.

- [37] Hwang Chao-Lung, Hung Meng-Feng, "Durability design and performance of self-consolidating lightweight concrete", *Construction and Building Materials* 19 (2005): 619-626.
- [38] Merikallio T., Mannonen R. and Penttala V., "Drying of Lightweight Concrete Produced from Crushed Expanded Clay Aggregates", *Cement and Concrete Research*, Vol. 26, No. 9, (1996), pp. 1423-1433.
- [39] Kimura Satoshi, Kimura Kaoru, Kamiya Hidehiro, Horio Masayuki, "A novel fluidized bed process to produce fine-grade artificial lightweight aggregates", *Powder Technology* 146 (2004): 111-120.
- [40] Campione Giuseppe, Mendola Lidia La, "Behavior in compression of lightweight fiber reinforced concrete confined with transverse steel reinforcement", *Cement & Concrete Composites* 26 (2004): 645-656.
- [41] Rossignolo João A., Agnesini Marcos V.C., "Durability of polymer-modified lightweight aggregate concrete", *Cement & Concrete Composites* 26 (2004): 375-380.
- [42] Rossignolo João A., Agnesini Marcos V.C., Morais Jerusa A., "Properties of high-performance LWAC for precast structures with Brazilian lightweight aggregates", *Cement & Concrete Composites* 25 (2003): 77-82.
- [43] Haug A. K. and Fjeld S., "A floating concrete platform hull made of lightweight aggregate concrete", *Engineering Structures*, Vol. 18, No. 11, (1996), pp. 831-836.
- [44] Demirboğa Ramazan, Örüng İbrahim, Gül Rüstem, "Effects of expanded perlite aggregate and mineral admixtures on the compressive strength of low-density concretes", *Cement and Concrete Research* 31 (2001): 1627-1632.
- [45] Topçu İlker Bekir, "Semi Lightweight Concretes Produced by Volcanic Slags", *Cement and Concrete Research*, Vol. 27, No. 1, (1997), pp.15-21.
- [46] Chia Kok Seng, Zhang Min-Hong, "Water permeability and chloride penetrability of high-strength lightweight aggregate concrete", *Cement and Concrete Research* 32 (2002): 639-645.
- [47] Haque M.N., Al-Khaiat H., Kayali O., "Strenght and durability of lightweight concrete", *Cement & Concrete Composites* 26 (2004): 307-314.
- [48] Lo T.Y., Cui H.Z., Li Z.G., "Influence of aggregate pre-wetting and fly ash on mechanical properties of lightweight concrete", *Waste Management* 24 (2004): 333-338.

- [49] Melby K., Jordet E. A., Hansvold C., "Long-span bridges in Norway constructed in high-strength LWA concrete", *Engineering Structures*, Vol. 18, No. 11, (1996), pp. 845-849.
- [50] Yasar Ergul, Atis Cengiz Duran, Kilic Alaettin, Gulsen Hasan, "Strength properties of lightweight concrete made with basaltic pumice and fly ash", *Materials Letters* 57 (2003): 2267-2270.
- [51] Chai Y.H., Anderson John D., "Seismic response of perforated lightweight aggregate concrete wall panels for low-rise modular classrooms", *Engineering Structures* 27 (2005): 593-604.
- [52] Kiliç Alaettin, Atis Cengiz Duran, Yasar Ergül, Özcan Fatih, "High-strength lightweight concrete made with scoria aggregate containing mineral admixtures", *Cement and Concrete Research* 33 (2003): 1595-1599.
- [53] Sahin Remzi, Demirboğa Ramazan, Uysal Habib, Gül Rüstem, "The effects of different cement dosages, slumps and pumice aggregate ratios on the compressive strength and densities of concrete", *Cement and Concrete Research* 33 (2003): 1245-1249.
- [54] Mannan M.A., Ganapathy C., "Mix design for oil palm shell concrete", *Cement and Concrete Research* 31 (2001): 1323-1325.
- [55] Lura Pietro, Bisschop Jan, "On the origin of eigenstresses in lightweight aggregate concrete", *Cement & Concrete Composites* 26 (2004): 445-452.
- [56] Kett Irving, "Engineered Concrete: Mix Design and Test Methods", *Concrete Technology Series*, CRC Press, 2000.
- [57] Bentur Arnon, Igarashi Shin-ichi, Kovler Konstantin, "Prevention of autogenous shrinkage in high-strength concrete by internal curing using wet lightweight aggregates", *Cement and Concrete Research* 31 (2001): 1587-1591.
- [58] Mannan M.A., Basri H.B., Zain M.F.M., Islam M.N., "Effect of curing conditions on the properties of OPS-concrete", *Building and Environment* 37 (2002): 1167-1171.
- [59] Gao X.F., Lo Y.T., Tam C.M., "Investigation of micro-cracks and microstructures of high performance lightweight aggregate concrete", *Building and Environment* 37 (2002): 485-489.
- [60] Babu K. Ganesh, Babu D. Saradhi, "Performance of fly ash concretes containing lightweight EPS aggregates", *Cement & Concrete Composites* 26 (2004): 605-611.
- [61] Pierce C.E., Blackwell M.C., "Potential of scrap tire rubber as lightweight aggregate in flowable fill", *Waste Management* 23 (2003): 197-208.

- [62] Mendes Mara Regina, “Desenvolvimento de Agregados Leves a partir de subproduto da mineração de carvão e de lodo de Estação de Tratamento de Efluentes de Indústria Têxtil”, Tese de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 1998.
- [63] Santos Marcos Edilton, Salomão José Roberto, Farias Roberto, Costa Eduardo, “Argila Expandida como Agregado para Concreto Leve”, Instituto Brasileiro do Concreto, 1986.
- [64] Riley, C.M., “Relation of Chemical Properties to the Bloating of Clays”, J. American Ceramic Society 34 (1951): 121-128.
- [65] Murray and Smith J.M., “Lightweight Aggregate Potentialities of Some Indiana Shales”, Indiana Geol. Survey Rept. Progr. 12 (1958).
- [66] Austin, C.R., Numes J.L. and Sullivan J.D., “Basic Factors Involved in Bloating of Clays, AIME Tech. Pub. 1486, Mining Technology 6 (1942).
- [67] Mielenz, R.C. and King M.E., “Physical-Chemical Properties and Engineering Performance of Clays, Calif. Div. Mines Bull. 169 (1955): 196-254.
- [68] White, W.A., “Lightweight Aggregate Resources of Illinois”, manuscript, Illinois State Geological Survey (1959).
- [69] Conley, J.E., Wilson H. and Klinefelter T.A., “Production of Lightweight Concrete Aggregate from Clays, Shales, Slates and Other Materials, U.S. Bur. Mines Rept. Invest. 4401 (1948).
- [70] “Structural Lightweight Concrete”, Concrete Information, Portland Cement Association (1972) 1-2.
- [71] Directiva n.º 91/271/CEE do Conselho, de 21 de Maio de 1991, artigo 14º, ponto 3, publicada no Jornal Oficial n.º L 135, de 30 de Maio de 1991, pp. 40-52.
- [72] Biological Treatment of Biowaste, 2nd draft, European Commission, Brussels, 12 February 2001, anexo I, disponível *online* no URL:
http://europa.eu.int/comm/environment/waste/facts_en.htm.
- [73] Decreto-Lei n.º 446/91 de 22 de Novembro, artigos 2º, 3º, 5º e 7º, publicado em Diário da República – I série A, de 22 de Novembro de 1991.
- [74] Portaria n.º 177/96 de 3 de Outubro, publicada em Diário da República – I Série A, de 3 de Outubro de 1996.
- [75] Portaria n.º 176/96 de 3 de Outubro, publicada em Diário da República – I Série A, de 3 de Outubro de 1996.
- [76] working document on sludge, 3rd draft, European Commission, Brussels, 27 April 2000, anexos I-VIII.

- [77] Directiva n.º 99/31/CE do Conselho, de 26 de Abril de 1999, artigo 1º, publicada no Jornal Oficial das Comunidades Europeias, de 16 de Julho de 1999.
- [78] Decreto-Lei n.º 152/02 de 23 de Maio, artigos 1º, 23º e Anexo III, publicado em Diário da República – I Série A, de 23 de Maio de 2002.
- [79] Directiva n.º 94/67/CE do Conselho, de 16 de Dezembro de 1994, artigo 1º, publicada no Jornal Oficial n.º L 365, de 31 de Dezembro de 1994, pp. 34-45.
- [80] Directiva n.º 2000/76/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 4 de Dezembro de 2000, artigo 1º, publicada no Jornal Oficial das Comunidades Europeias, de 28 de Dezembro de 2000.
- [81] Tchobanoglous George, Theisen Hilary, Vigil Samuel A., “Integrated Solid Waste Management – Engineering Principles and Management Issues”, McGraw-Hill International Editions (1993).
- [82] Hajjaji Mohamed, Kacim Salah, Alami Abdellah, Bouadili Abdelaziz El, Mountassir Mohamed El, “Chemical and mineralogical characterization of a clay taken from the Moroccan Meseta and a study of the interaction between its fine fraction and methylene blue”, *Applied Clay Science* 20 (2001): 1-12.
- [83] Alves Wender A., Baldo João B., “O Potencial de Utilização de um Resíduo Argiloso na Fabricação de Revestimento Cerâmico, Parte I - Caracterização”, *Cerâmica Industrial* 2 (5/6) Setembro/Dezembro (1997): 38-40.
- [84] Santos Pérsio de Souza, “Tecnologia de Argilas”, Vol. 1 – Fundamentos, Editora Edgard Blücher, Ltda., São Paulo (1975).
- [85] Pevear D.R., Mumpton F.A., eds. “Quantitative Mineral Analysis of Clays”, The Clay Minerals Society, Evergreen, Colorado, CMS Workshop Lectures, Vol. 1 (1989).
- [86] Stucki J.W., Bish D.L. and Mumpton F.A., eds. “Thermal Analysis in Clay Science”, The Clay Minerals Society, Boulder, Colorado, CMS Workshop Lectures, Vol. 3 (1990).
- [87] Wilson M.J., ed. “A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy”, Blackie & Son, Ltd, Glasgow, (1987).
- [88] Velde B., “Introduction to Clay Minerals - Chemistry, origins, uses and environmental significance”, Chapman & Hall, London, (1992).
- [89] W.E. Worrall, “Ceramic Raw Materials”, The Institute of Ceramics, Second Revised Edition, University of Leeds, UK, (1982).
- [90] Moreira A.H., Oliveira R.M., Lima P.D.S., “Efeito da adição do lodo de águas residuais da indústria têxtil nas propriedades de materiais de construção”, *Cerâmica* Vol. 47, 303 (2001): pp. 158-162.

- [91] Boni Maria Rosaria, D' Aprile Laura, De Casa Giancarlo, "Environmental quality of primary paper sludge", Journal of Hazardous Materials B108 (2004) 125-128.
- [92] Machado Luís, "Valorização de Resíduos de Natureza Fibrosa do Processo Kraft de Produção de Pastas de Eucalipto", Tese de Mestrado, Universidade da Beira Interior, Covilhã (2002).
- [93] Pinto S., Rosenbom K., Machado L., Correia A.M.S., Labrincha J.A., Ferreira V.M., "Monitoring of Exhaust Gases from the Production of Lightweight Aggregates containing Industrial Wastes", Proceedings of "REWAS - Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technologies", TMS publications, Madrid (Spain), Vol. 2, (2004), pp.1829-1832.
- [94] Pinto S., Almeida M., Correia A.M.S., Labrincha J.A., Ferreira V.M., Rosenbom K., "Study on the Environmental Impact of Lightweight Aggregates Production incorporating Cellulose Industrial Residues", Proceedings of International RILEM Conference on the "Use of Recycled Materials in Buildings and Structures", RILEM publications SARL, Barcelona (Spain), Vol. 2, (2004): pp. 771-777.

Anexo

Foram ainda consultados os seguintes Sites:

<http://europa.eu.int/comm/environment/waste/sludge>

<http://www.naturlink.pt>

<http://www.celpa.pt>

<http://www.guianet.pt/leca>

<http://www.cinasita.com.br>

<http://www.isocel.net>

<http://pegn.globo.com>

<http://www.ceamse.gov.ar>

<http://www.ieeta.pt>

<http://www.confagri.pt>

<http://www.wastewise.wa.gov.au>

<http://www.portucelsoporcel.com>

<http://students.fct.unl.pt>